

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Eugène BELOFF

Licencié ès Sciences

Ingénieur-Chimiste de l'Université de Montpellier

Diplômé de l'Ecole Nationale Supérieure

du Pétrole et des Combustibles Liquides de Strasbourg

Ingénieur-Géologue de l'Université de Nancy.

**1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la pyrolyse
des éthers-sels en présence de chlorure d'aluminium
anhydre.**

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 20 JUILLET 1936, devant la Commission d'Examen :

MM. H. GAULT, *Président.*

G. DUPONT,

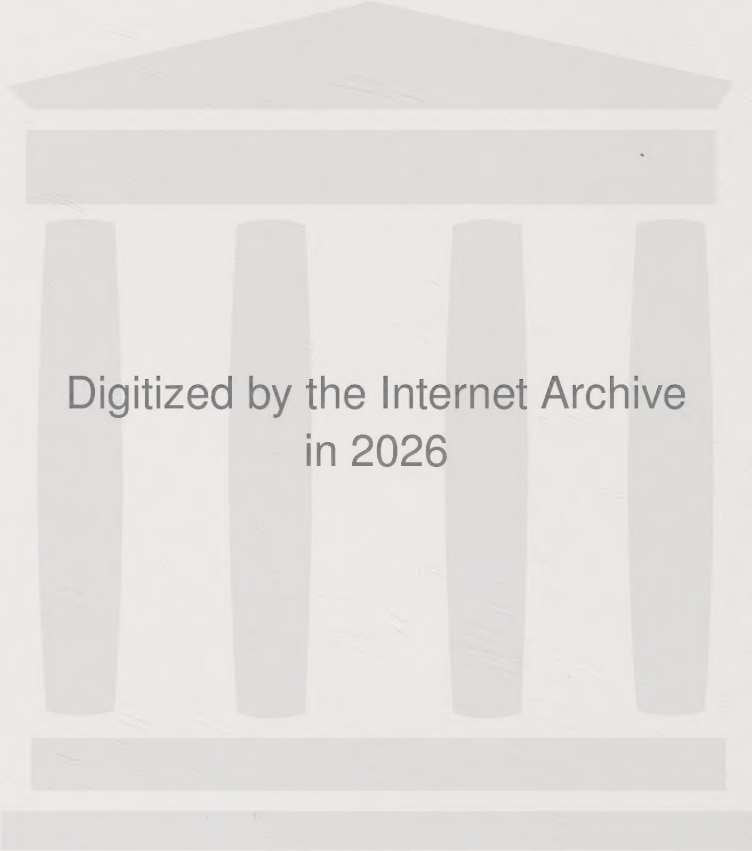
L. HACKSPILL.

} *Examineurs.*

Librairie L. RODSTEIN

17, Rue Cujas, PARIS (V^e)

—
1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Eugène BELOFF

Licencié ès Sciences

Ingénieur-Chimiste de l'Université de Montpellier

Diplômé de l'Ecole Nationale Supérieure

du Pétrole et des Combustibles Liquides de Strasbourg

Ingénieur-Géologue de l'Université de Nancy.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la pyrolyse
des éthers-sels en présence de chlorure d'aluminium
anhydre.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le Juillet 1936, devant la Commission d'Examen :

MM. H. GAULT, *Président.*

G. DUPONT, {
L. HACKSPILL. *Examineurs.*

Librairie L. RODSTEIN

17, Rue Cujas, PARIS (V^e)

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen honoraire.....
Doyen.....

MM.
M. MOLLIARD.
C. MAURAIN, *Professeur Physique du Globe.*



Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	BLAISE.
H. LEBESGUE.	GOURSAT.	AUGER.
A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
Emile PICARD.	PECHARD.	LESPIEAU.
Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	
M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.	
Emile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	T	Physique.	Ch. JACOB.....	T	Géologie.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	T	Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	T	Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
L. LAPICQUE.....	T	Physiologie générale.	E. ESCLANGON.....	T	Astronomie.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	T	Enseignement de Physique.	FOCH.....		Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PEREZ.....	T	Zoologie.	PAUTHENIER.....		Physique (P.C.B.).
Léon BERTRAND...	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T	Théories physiques.
P. PORTIER.....	T	Physiologie comparée.	P. JOB.....		Optique appliquée.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....		Chimie générale.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	LABROUSTE.....		Physique du globe.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....		Zoologie.
P. WINTREBERT....	T	Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....		Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM....	T	Botanique.	BOHN.....		Zoologie (P.C.B.).
O. DUBOSQ.....	T	Biologie maritime.	COMBES.....		Botanique (P.C.B.).
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T	Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	PÉRÈS.....		Mécanique théorique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY...	T	Pétrographie.	HACKSPILL.....		Chimie (P.C.B.).
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....		Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	TOUSSAINT.....		Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....		Physique (P.C.B.).
Eugène BLOCH.....	T	Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
G. BRUHAT.....		Physique.	CHAZY.....	T	Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....		Enseignement de physique.	GAULT.....		Chimie (P.C.B.).
A. DEBIERNE.....	T	Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....		Recherches. Physiques.
A. DUFOUR.....	T	Physique (P.C.B.).	DUPONT.....	T	Théories chimiques.
L. DUNOYER.....		Optique appliquée.	LANQUINE.....		Géologie.
A. GUILLIERMOND..	T	Botanique.	VALIRON.....		Mathématiques générales.
			BARRABÉ.....		Géologie structurale et géologie appliquée.
			MILLOT.....		Zoologie (P.C.B.).
			F. PERRIN.....		Théories physiques.
			VAVON.....		Chimie organique.
			G. DARMOIS.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.

Secrétaire.....
Secrétaire honoraire.....

A. PACAUD.
D. TOMBECK.

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS.

A MA CHERE FEMME,

Témoignage de profonde affection et de reconnaissance.

A MON CHER MAITRE

M. H. GAULT

Chevalier de la Légion d'Honneur

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

Hommage de profonde reconnaissance.

Ces recherches ont été exécutées au Laboratoire de Chimie du P. C. B. de l'Université de Paris à partir de Janvier 1934, sous la direction de M. H. Gault, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris et ancien Directeur de l'Ecole du Pétrole et de l'Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg.

Nous prions notre cher Maître de trouver ici l'expression de notre profonde gratitude, nous le remercions des conseils précieux qu'il nous a donnés et de l'intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner au cours de nos recherches.

Nous tenons également à adresser nos sincères remerciements à M. le Professeur Paul Lebeau qui a bien voulu mettre son laboratoire à notre disposition pour effectuer un certain nombre d'analyses de gaz.

MM. Laurent et André Chablay ne nous ont jamais refusé leur aide gracieuse pour l'établissement des appareils d'expérimentation, qu'ils trouvent ici nos sincères remerciements.

Nous exprimons notre plus sincère gratitude à MM. les membres de la Commission d'examen pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant notre travail.

INTRODUCTION.

A notre époque où la consommation des produits hydrocarbonés croît d'année en année, il n'est pas superflu de prévoir un épuisement, peut-être lointain mais inévitable, des sources naturelles de pétrole et la nécessité de rechercher les moyens et méthodes efficaces pour la fabrication industrielle de ses succédanés.

Le problème est surtout important pour les pays dépourvus de gisements exploitables de pétrole...

Il n'est pas étonnant qu'il existe, de ce fait, une multitude de recherches et de brevets sur les carburants de synthèse ou de remplacement. Cependant, la Nature offre à l'humanité une autre source de combustibles très abondante et constituée par les huiles animales et végétales, surtout par ces dernières. En effet, les pays tropicaux possèdent une énorme possibilité de production d'huiles végétales à bon marché, qui peuvent, soit être employées telles quelles, soit, soumises au craquage, fournir différentes catégories de combustibles. Mais, à ce point de vue, ces matières sont peu étudiées. Dans la mesure du possible, nous avons voulu contribuer à combler cette lacune.

Quel que soit l'intérêt pratique de l'application industrielle de cette idée, nous avons préféré nous limiter à une étude strictement scientifique.

Comme on le sait, les huiles végétales sont des mélanges de produits ayant, pour la grande partie, le caractère des éthers-sels. Par conséquent, l'étude du craquage des huiles végétales doit débuter, à notre avis, par l'étude de la pyrolyse des éthers-sels à molécule aussi simple que possible.

C'est à ce problème qu'est consacré le travail expérimental dont nous allons exposer les principaux résultats.

Comme premier terme, nous avons choisi l'acétate de butyle

normal, dont la molécule présente une grande simplicité. Ce produit présente aussi l'avantage de se trouver dans le commerce à un prix abordable.

Il est établi que l'emploi de catalyseurs permet de réaliser les réactions de craquage dans les conditions physico-chimiques les plus accessibles. A ce point de vue, notre choix s'est arrêté sur le chlorure d'aluminium anhydre dont l'emploi dans le domaine des hydrocarbures s'est révélé si fructueux, mais qui, par ailleurs, pouvant être générateur d'acide chlorhydrique, est susceptible de scinder la molécule d'éther-sel par « chlorolyse » (1).

Nous avons cherché tout spécialement s'il y a une analogie entre l'action du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures, d'une part, et les éthers-sels, d'autre part.

En outre, comme il se forme des produits chlorés, en proportions variables dans la réaction de pyrolyse en présence des chlorures métalliques anhydres, nous avons étudié, avec toute l'attention désirable, la relation existant entre la longueur de la chaîne moléculaire et la teneur en chlore des produits obtenus.

C'est pourquoi nous avons pris le blanc de baleine comme deuxième terme de notre étude. Cette substance est composée essentiellement d'un mélange d'éthers-sels d'acides et d'alcools supérieurs, à chaîne moléculaire suffisamment longue.

En ce qui concerne la méthode de travail, nous avons écarté la méthode de chauffage en tube scellé parce que le chlorure d'aluminium est susceptible, dans ces conditions, de polymériser fortement les produits de décomposition de l'éther-sel étudié.

Nous n'avons pu également appliquer la méthode de pyrogénéation fractionnée préconisée par M. P. Lebeau, en raison de la grande volatilité de l'acétate de butyle.

Nous avons essayé d'utiliser la méthode de pyrolyse en phase vapeur au four électrique, mais nous avons enregistré des résultats peu satisfaisants.

Nous nous sommes donc arrêté au mode opératoire le plus simple, c'est-à-dire à celui qui consiste à chauffer progressivement et aussi lentement que possible, pour éviter une réaction trop brutale, des quantités déterminées d'éther-sel et de chlorure d'aluminium.

(1) Nous avons adopté le terme de « Chlorolyse » pour préciser la coupure chlorhydrique avec formation de chlorure d'alcoyle.

Il est évident que cette méthode présente de nombreux éléments d'incertitude. En effet, les proportions relatives des matières en présence varient constamment par suite de la volatilisation partielle et de l'entraînement de l'éther-sel, d'une part, et par suite de la décomposition du chlorure d'aluminium, productrice d'acide chlorhydrique gazeux, d'autre part.

La notion de concentration en chlorure d'aluminium n'a de signification que pour la phase initiale de l'opération. Cette concentration varie ensuite continuellement. En conséquence, les produits recueillis sont, en réalité, des produits de décomposition successive, à des températures continuellement croissantes et à des concentrations en chlorure d'aluminium différentes.

Il est à prévoir également que le chlorure d'aluminium subissant dans le cours de la réaction une décomposition plus ou moins profonde avec départ de HCl , perdra progressivement de son activité et cette destruction du chlorure d'aluminium sera accentuée par la présence d'oxygène dans la molécule de l'éther-sel.

Il n'est cependant pas douteux que l'application de cette méthode, malgré les incertitudes qu'elle entraîne, ne fournisse des indications utiles sur la nature et les produits de la réaction étudiée. Nous espérons, d'autre part, que cette première étude permettra d'orienter favorablement les recherches qui seront instituées ultérieurement dans le même domaine.

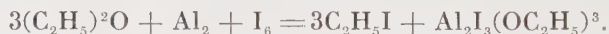
CHAPITRE PREMIER

BIBLIOGRAPHIE.

I. --- ETHERS-SELS PROPREMENT DITS.

A notre connaissance, il n'existe que très peu de travaux scientifiques traitant du sujet que nous nous sommes proposé. En consultant la bibliographie, nous avons constaté que la première recherche se rapportant à ce sujet, d'ailleurs indirectement, est due à Gladstone et Tribe (1) sous le titre : « De l'action simultanée de l'iode et de l'aluminium sur l'éther et sur les éthers composés ».

« Le mélange aluminium et iodure d'aluminium est sans action sur l'éther à l'ébullition, mais ce dernier est énergiquement attaqué lorsqu'on le traite simultanément par l'iode et l'aluminium. Il se forme de l'iodure d'éthyle et de l'iodéthylate d'aluminium. »



« Les auteurs ont aussi examiné l'action de l'iode et de l'aluminium sur les acétates d'éthyle et d'amyle. Les produits de la réaction sont de l'acétate d'aluminium et de l'iodure d'éthyle ou d'amyle : »



(1) Journal of Chem. Soc. 1876, t. II, p. 357 ; Bull. 1877, t. 27, p. 176.

Plus tard, C. Hartmann et L. Gattermann (1) ont publié un travail intitulé : « Saponification des éthers phénoliques et de leurs dérivés, ainsi que des éthers d'acides, par le chlorure d'aluminium ».

Ces auteurs montrent que cette saponification se fait avec une très grande facilité :

« *Anisol et phénétol*. — 10 gr. de ces corps ont été saponifiés par 15 gr. de chlorure d'aluminium. La réaction se fait à froid avec un grand dégagement de chaleur. On chauffe ensuite à 120° pendant trois heures. Il se dégage du chlorure de méthyle et le résidu solide, traité successivement par l'eau, l'acide chlorhydrique et l'éther, abandonne le phénol. La réaction est la suivante :



Plusieurs éthers-oxydes phénoliques et, en particulier, le gaïacol ont été saponifiés de la même façon ».

En ce qui concerne les « éthers d'acides (c'est-à-dire les éthers-sels), ces composés sont facilement saponifiés ».

« Toutefois, pour eux, la méthode offre peu d'intérêt, parce qu'il existe déjà une foule d'autres procédés conduisant au même résultat ». Les essais ont été faits sur l'acétate d'éthyle, le succinate d'éthyle et plusieurs éthers aromatiques, tels que le cinnamate et le phthalate d'éthyle, etc...

Gustavson, (2) qui a beaucoup étudié l'action du chlorure d'aluminium et du bromure d'aluminium sur les composés organiques, trouve qu'un grand nombre d'éthers-sels se combinent avec le chlorure ou avec le bromure d'aluminium. L'auteur a étudié plus particulièrement la combinaison du benzoate d'éthyle avec le chlorure d'aluminium :



composé dont la formation est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. C'est un corps cristallin que l'eau décompose avec régénération du benzoate d'éthyle.

La benzine (essence légère ?) le dissout avec facilité sans lui

(1) Berichte, t. 25, p. 3531, 1892.

(2) Bull. 2s, t. 34, p. 322, 1880.

enlever aucune trace de chlorure d'aluminium. Le brome n'exerce aucune influence sensible sur cette dissolution.

Gustavson, dans son travail « Sur les composés organiques dans leur relation avec les sels halogénés d'aluminium », a observé la formation d'un composé correspondant à la formule brute $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$, toujours le même, prenant naissance par action du bromure d'aluminium et de l'acide bromhydrique sur les carbures les plus divers de la série grasse. Les bromures d'éthyle, de propyle, d'isopropyle et d'isobutyle donnent le même produit (1).

Il semble que l'on obtienne le même produit par action du bromure d'aluminium et de l'acide bromhydrique, ou du bromure d'éthyle et du bromure d'aluminium sur l'éthylène.

Plus tard, Gustavson (2) a obtenu avec le chlorure d'aluminium un composé analogue, ayant la formule brute $\text{AlCl}_3\text{C}_4\text{H}_8$, et obtenu par décomposition des homologues du benzène (diéthylbenzène) sous l'influence du chlorure d'aluminium et de l'acide chlorhydrique.

De même, Gustavson l'a obtenu en faisant réagir le chlorure d'aluminium et l'acide chlorhydrique sur l'éthylène à 100° .

La formation de ce produit a été observée ensuite par L. Tchougæeff (3). N.-D. Zelinsky (4) l'a isolé en étudiant la décomposition de l'heptanaphtène par le chlorure d'aluminium.

Ultérieurement, H.-N. Stokes (5), dans son travail intitulé : « Action du chlorure d'aluminium sur les éthers siliciques », trouve que « la décomposition des orthosilicates par le chlorure d'aluminium anhydre est strictement proportionnelle à la quantité de chlorure d'aluminium ajoutée. La réaction se produit suivant l'équation suivante :



« Lorsque le rapport $\text{Si} : \text{Al} = 3 : 0,9$, par exemple, au lieu de $3 : 1$, on retrouve de l'éther silicique ».

L'auteur a constaté que le chlorure ferrique anhydre agit

(1) Bull. 2s, t. 46, p. 659.

(2) J. pr. ch. (2), t. 34, p. 164.

(3) Bull. 4s., t. 18, p. 706, 1914.

(4) C. 1926. I. p. 73.

(5) Am. Chem. Jour. t. 14, p. 438 ; Bull. 3s., t. 12, p. 682, 1894.

comme le chlorure d'aluminium, mais avec beaucoup plus de difficulté.

Le chlorure de zinc anhydre est sans action sur le silicate tétraéthylque à 165°.

Nous devons souligner ce travail parce qu'il présente une certaine analogie avec nos propres observations.

Un peu plus tard, G. Perrier dans sa thèse inaugurale (Paris 1896) a étudié l'action du chlorure d'aluminium sur les éthers-sels (éthers composés) de la série grasse.

Voici, in extenso, les résultats auxquels il est parvenu : « Lorsqu'on projette à froid une molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans deux molécules d'éther œnanthique, de butyrate d'éthyle, de butyrate de butyle, de valérianate d'amyle, etc., etc., elle se dissout avec élévation de température et sans dégagement d'acide chlorhydrique. Si on opère en présence de sulfure de carbone, il est nécessaire de chauffer à reflux pendant un temps variable pour assurer la dissolution. Dans les deux cas, on obtient des liquides jaunes ou bruns, très altérables à l'air humide, et qui, traités par l'eau, se décomposent avec violence en régénérant l'éther ayant servi à les préparer ».

« Ces combinaisons doubles ne cristallisent pas dans le chlorure de méthyle bouillant et ne peuvent être distillées, même dans le vide, sans décomposition, le chlorure d'aluminium agissant comme agent de saponification, lorsqu'on élève la température. On ne peut donc compter assez sur leur pureté pour les soumettre à l'analyse ».

« De plus, elles sont capables de dissoudre une quantité de chlorure d'aluminium supérieure à celle qui correspond à une molécule pour deux d'éther ».

« Il est donc difficile de déterminer s'il s'agit là d'une simple dissolution ou s'il se forme une combinaison nouvelle renfermant plus d'une molécule de chlorure ».

« Les éthers d'un acide amidé, l'acide carbamique, m'ont cependant fourni des composés cristallisés, présentant, par suite, un degré de pureté suffisant pour être analysé et de montrer que la combinaison a lieu entre deux molécules d'éther et une molécule de Cl_6Al_2 ».

Quant aux éthers aromatiques, seuls ont été étudiés les salicylates de méthyle et de phényle.

« Les corps obtenus sont insolubles dans le sulfure de carbone.

Ils se déposent sous forme d'huiles, se prenant, par refroidissement, en masse jaunâtre translucide, de formule :



régénérant les éthers quand on la traite par l'eau ».

Nous devons mentionner les travaux importants de Sabatier (1), bien qu'il ait utilisé d'autres catalyseurs. Voici ce qu'il écrit à ce sujet :

« Le dédoublement des éthers-sels des acides organiques monobasiques, en l'absence de catalyseurs, est très difficile à réaliser par simple élévation de la température. Il est lent, et on doit atteindre des températures très hautes qui amènent l'émiettement des molécules. Il convient toutefois de signaler que le benzoate d'éthyle chauffé en tube scellé, au-dessus de 300°, se scinde lentement en éthylène et acide benzoïque. Colson (2) qui a indiqué cette réaction ainsi qu'une destruction analogue plus lente du *stéarate d'éthyle*, pensait que cette tendance au dédoublement en acide et carbure éthylénique est générale pour tous les éthers-sels ».

« Sabatier et Mailhe (3) ont étudié, dans un grand nombre de cas, l'action de divers oxydes catalyseurs sur des éthers-sels de nature variée et indiqué quelles sont les conditions générales qui règlent le dédoublement ».

« Ce dédoublement n'a pas lieu de la même manière suivant l'oxyde catalyseur employé. On peut diviser en quatre groupes les modes différents de destruction ».

« I. — Un premier groupe de catalyseurs, tels que l'*alumine*, fournit la réaction :



(1) La catalyse en Chimie organique p. 340, 1920.

(2) C. R. t. 147, p. 1054, 1908.

(3) C. R. t. 152, p. 669, 1912 ; t. 154, p. 49 et 175, 1912 ; t. 156, p. 658 ; t. 169, p. 124.

« 2. — Un second groupe (*oxyde de thorium* à 310°) donne une réaction différente :



qui fournit à la fois de l'acétone, de l'alcool et des volumes égaux d'anhydride carbonique et de carbure éthylénique (s'il est gazeux) ».

Les essais ont été effectués avec l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isobutyle et le caproate d'éthyle.

« L'élévation de la température accélère le dédoublement des composés intermédiaires instables et tend à faire revenir à la réaction (1). C'est ce qui a lieu pour l'acétate d'isobutyle passant sur la thorine au-dessus de 350°, pour le caproate d'éthyle vers 360°. D'ailleurs, la température étant devenue assez haute, les alcools formés subissent plus ou moins la destruction partielle en hydrogène et aldéhydes faciles à déceler, celles-ci pouvant, elles-mêmes, être partiellement scindées en hydrocarbures et oxyde de carbone ».

« 3. — L'oxyde titanique forme un troisième groupe : il détruit l'éther en acide et carbure éthylénique



l'acide est peu catalysé en cétone : aussi le taux de CO_2 trouvé est-il, dans ce cas, relativement faible ».

« 4. — L'exagération de ce dernier cas correspond aux acides peu aptes à être dédoublés par les catalyseurs ».

On observe la production des carbures éthyléniques correspondant aux alcools et celle des acides dus à la saponification des éthers-sels.

J.-B. Senderens (1) a étudié la décomposition de l'acide acétique :

« En l'absence de catalyseurs, l'acide acétique a pu être chauffé à 460°, sans donner lieu à la moindre décomposition. Avec l'alumine, il se produit un dégagement gazeux à partir de 350° ».

« L'analyse du gaz a donné 90% d'anhydride carbonique, le reste étant de l'oxyde de carbone avec un peu d'éthylène. Le liquide est formé d'un mélange d'eau et d'acétone ».

(1) Bull. 4s. t. 3, p. 824, 1908.

Plus tard, Sabatier et Senderens (1) ont étudié la décomposition du même acide sur le cuivre divisé, à 400°. Ils ont montré qu'il se forme de l'anhydride carbonique et du méthane avec production d'une certaine proportion d'acétone.

Mailhe (2) a effectué la décomposition de l'acide acétique vers 600°, au contact du catalyseur : cuivre-alumine. Il se forme un liquide constitué par un mélange d'eau, d'acide non transformé et d'acétone. Il se dégage, en quantité abondante, un gaz qui présente la composition suivante :

CO ₂	43,3 %
CO	12,6 %
CH ₄	18,9 %
H ₂	25,2 %

« Les vapeurs d'acide acétique (3) dirigées sur du chlorure de calcium disposé dans un tube de fer sont relativement stables vers 500°. A 580°, elles se décomposent lentement en donnant un gaz, constitué en majeure partie (78%) d'anhydride carbonique. Le reste est constitué par un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène ».

« Dans le liquide condensé, on retrouve surtout de l'acide acétique accompagné de traces d'acétone ordinaire ».

« L'acide acétique s'est montré très stable vis-à-vis du chlorure de calcium ».

« En présence de chlorure de sodium, dans un tube de fer, la destruction a été un peu plus avancée. Le gaz dégagé formé de 45% d'anhydride carbonique renfermait 24% d'oxyde de carbone et 24% d'hydrogène. »

« Le liquide recueilli, soumis à la distillation, commence à bouillir vers 60°. On fractionne la première portion jusqu'à 85°. Elle donne très nettement la réaction de Koutscheroff ».

« Elle renferme une notable proportion d'acétone ordinaire ».

« Au-delà de 85°, c'est de l'acide acétique qui distille ».

« La réaction de décomposition de l'acide acétique a donné

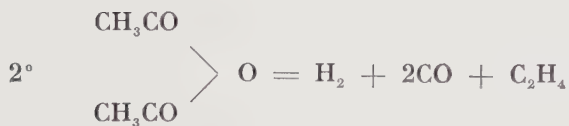
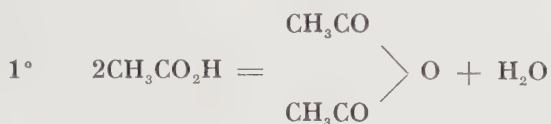
(1) Ann. de Chimie 9s., t. 17, 1922.

(2) Loc. cit.

(3) Bull. Soc. Chim. t. 37, p. 305.

naissance à de l'acétone dont une partie s'est détruite en oxyde de carbone, charbon et hydrogène ».

Nous devons signaler à ce sujet les recherches de M^{lle} Peytral (1), qui envisage plusieurs cas de décomposition pyrogénée de l'acide acétique en l'absence de catalyseurs :



Elle a obtenu les gaz de composition suivante :

CO ₂	34,8 %
CO	16,0 %
C ₂ H ₄	5,6 %
H ₂	4,9 %
CH ₄	38,7 %

(1) Bull. t. 31, p. 114, 1922.

En diminuant de moitié la vitesse du liquide, elle a trouvé la composition ci-dessous :

CO ₂	27,7 %
CO	26,0 %
C ₂ H ₄	4,5 %
C ₂ H ₂	0,5 %
H ₂	14,7 %
CH ₄	26,4 %

J.-B. Senderens (1) a également étudié la décomposition de l'acétate d'éthyle en présence de l'alumine.

« A la température de 360°, le gaz se dégage avec une vitesse de 45 cm³ à la minute. Il renferme :

CO ₂	32,5 %
C ₂ H ₄	66,9 %

Le liquide recueilli était de l'acétone avec une faible proportion de l'éther-sel non décomposé ».

Pearce et Ott (2) ont étudié la décomposition de l'acétate d'éthyle en présence de nickel à 300°, 350°, 400° et 450°. Ils ont observé que la proportion d'anhydride carbonique et de méthane croît avec la température, tandis que la proportion d'hydrogène et d'oxyde de carbone diminue, quand la température augmente. Il n'apparaît pas d'acide libre et l'addition préalable d'hydrogène ne change guère le mécanisme de la décomposition.

Récemment, Underwood et Baril (3) ont étudié la « Décomposition des éthers-sels par ZnCl₂ anhydre ». Ils ont trouvé que « le formiate, le propionate et le n-butyrate d'éthyle ne sont pas altérés

(1) Loc. Cit.

(2) Jour. phys. Chem. 1924-28-1201.

(3) Am. Chem. Soc. t. 52, p. 395, 1930 ; Bull. 4s., t. 48, p. 550 ; Suite t.50, p. 1737.

par le chlorure de zinc anhydre et à chaud » (chauffage au reflux suivi de distillation).

Ils ont obtenu, par traitement de 32,5 gr. d'acétate d'isoamyle, 22 gr. d'éther récupéré et 1,4 gr. d'acide acétique. L'éther récupéré décolore le permanganate de potassium : il contient donc des traces d'un composé non saturé.

De même 31,5 gr. de n-butyrate d'isoamyle, donnent 6 gr. d'acide n-butyrique, 8 gr. d'éther inaltéré, 7 gr. d'un liquide ayant les propriétés de l'isoamylène (isopropyléthylène) et 4 gr. d'un résidu à point d'ébullition plus élevé (probablement un polymère de l'isoamylène).

Le malonate d'éthyle donne de l'acétate d'éthyle, du n-pentane, de l'éthylène et de l'anhydride carbonique. L'oxalate d'éthyle donne du chlorure d'éthyle et un sel de zinc. Une partie est décomposée en anhydride carbonique et hydrocarbure saturé. Le succinate d'éthyle se comporte d'une manière analogue.

En général, « la décomposition des éthers-sels par le chlorure de zinc a donné l'hydrocarbure éthylénique correspondant à l'alcoyle ou de l'anhydride carbonique ou les deux. Dans certains cas, il se forme aussi le chlorure d'alcoyle, probablement par réaction entre chlorure de zinc et l'éther ».

Enfin, tout récemment, L. Kaschtanoff (1) a étudié les réactions des étherates de chlorure d'aluminium, de tetrachlorure de titane et de chlorure de thallium avec le benzène. Voici ses conclusions :

« Dans l'action du tetrachlorure de titane sur le benzène en présence d'éthers-oxydes et d'éthers-sels, on a constaté une élimination de « l'alcoyle étheré » et sa fixation sur le noyau benzenique. Les combinaisons de chlorure de thallium avec les éthers-oxydes et les éthers-sels se comportent exactement de la même manière. Les combinaisons correspondantes de chlorure d'aluminium réagissent beaucoup plus énergiquement. Il y a même introduction des deux alcoyles dans le noyau benzenique ».

En dehors du sujet traité, il est intéressant de remarquer que, suivant Henderson et Gangloff (2), la préparation de la benzophe-

(1) Journal Russe de Chimie générale t. 2, p. 515, 1932.

(2) Bull. 4s., t. 20, p. 604.

none par action du chlorure de benzoyle sur le benzène, en présence de divers agents de condensation, donne :

Avec Cl_3Al un rendement de 70-71%,
— Cl_3Fe — — — 60-62%,
— Cl_2Zn — — — 28-32%.
 Cl_3Cr est sans action.

2. — HUILES ET CIREs ANIMALES ET VÉGÉTALES ET AUTRES MATIÈRES ORGANIQUES.

Warren et Storrer avaient reproduit pour la première fois quelques hydrocarbures analogues à ceux du pétrole naturel, en distillant des huiles de poisson préalablement saponifiées.

D'après l'hypothèse organique, le pétrole naturel résulterait de la distillation sèche, sous haute pression et sous l'influence de la chaleur terrestre, de débris d'animaux (poissons surtout) et de plantes fossiles.

En s'inspirant de cette idée, Engler a obtenu en 1888 des produits analogues au pétrole américain par distillation de l'huile de baleine sous haute pression.

D'autre part, nous devons mentionner une série importante de recherches de Mailhe sur la catalyse des huiles et cires animales et végétales, au moyen des chlorures des métaux mono et bivalents tels que : chlorure de sodium, chlorure de zinc, chlorure de calcium, chlorure de magnésium, chlorure de strontium, chlorure de baryum. Ces travaux ont été exécutés entre 1921 et 1927 et publiés aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (1).

Mailhe a obtenu des produits constitués par des mélanges d'hydrocarbures forméniques et éthyléniques. L'essence et le pétrole obtenus étaient incolores et susceptibles d'être utilisés directement dans les moteurs à explosion de toute espèce. En outre, les huiles lourdes pouvaient être fortement polymérisées de manière à atteindre des corps analogues à la vaseline.

Par exemple (2), « l'huile d'arachides, mélangée à 10 % de

(1) C.R. t. 177, 1923, p. 209 et 329 ; t. 179, 1924, p. 184.

(2) Journal des Usines à gaz 5-XI-1923, p. 322.

chlorure de zinc fondu, chauffée progressivement jusqu'à 400-450°, dans une marmite surmontée d'un réfrigérant à reflux, laisse distiller d'abord de l'eau et des acides gras. En même temps, de l'acroléine se dégage avec des produits gazeux, constitués surtout par de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène ».

« Les acides gras sont remis au contact du chlorure de zinc, et la distillation étant poursuivie, on condense un liquide acide. On le traite par de la soude diluée, et on lave à l'eau. Par rectification, on isole les portions suivantes :

<200°	D ₂₄ °	0,7530
200-220°		0,7709
220-250°		0,8750
250-270°		0,8065
270-300°		0,8203
300-340°		0,8408

Il reste, au-dessus de 340°, un liquide qui ne peut pas distiller sans décomposition à la pression ordinaire. Ce liquide visqueux se polymérise encore par une nouvelle action du chlorure de zinc ».

« Les différentes portions ainsi isolées sont constituées par un mélange d'hydrocarbures forméniques et éthyléniques. Ce sont les carbures oléfiniques qui dominent. Ils constituent les 3/5 du pétrole. Le mélange sulfonitrique n'y révèle pas la présence de carbures aromatiques. Dans les fractions supérieures, on trouve une petite quantité de composés oxygénés de nature cétonique ».

« Durant toute la décomposition de l'huile, au contact du chlorure de zinc, il se forme du gaz d'une manière permanente ».

« En pleine réaction, la composition de ce gaz est la suivante :

CO ₂	3%
CO	17%
C _n H _{2n}	4,5%
C _n H _{2n + 2}	3%
CH ₄	20%
H.....	52,5%

Les gaz dégagés durant la réaction, ont un faible pouvoir calorifique (3.000 cal. environ) »

« A la fin de la réaction, lorsque la température a été poussée au delà de 400°, la nature du gaz a sensiblement varié :

CO ₂	0%
CO	10%
C ₁₁ H ₂₁	6%
C _n H _{2n+2}	3%
CH ₄	19%
H ₂	62%

C'est la proportion d'hydrogène qui a augmenté d'une quantité égale à la diminution de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique ».

« Dans la chaudière où la décomposition de l'huile d'arachides a eu lieu, il reste en fin de réaction du charbon poreux mélangé au chlorure de zinc ».

« Si le chlorure de zinc constitue un excellent déshydratant des huiles végétales et animales, on pouvait penser que les chlorures métalliques avides d'eau, produiraient une réaction analogue. Parmi ceux-ci, le chlorure de calcium fondu, est un de ceux qui devaient tout d'abord retenir l'attention, en raison de sa grande avidité pour l'eau ».

« L'expérience a montré que ce sel se comportait a peu près comme le chlorure de zinc fondu, dans la décomposition des corps gras ».

« Vis à vis de l'huile de colza, de l'huile d'arachides, à une température de 400-450°, le chlorure de calcium fondu agit aisément et fournit un pétrole de même nature que ceux obtenus avec le chlorure de zinc ».

« Le chlorure de magnésium, préalablement chauffé en vue de sa deshydratation complète, possède également une très grande affinité pour l'eau et on pouvait s'attendre à le voir réagir sur les corps gras, à la manière des chlorures précédents. Effectivement il détermine, à chaud, la dislocation des huiles, avec production de carbures d'hydrogène ».

« Mais, durant toute la distillation des hydrocarbures, on cons-

tate un dégagement continu d'acide chlorhydrique provenant de la dissociation du chlorure de magnésium hydraté. Cet acide est sans action sur les produits formés qui, cependant, au lieu de s'écouler limpides, sont un peu foncés ».

« Le chlorure de baryum sec, le chlorure de strontium sec, le chlorure de sodium fondu, fournissent avec les diverses huiles des réactions de même nature ».

« La tendance qu'ont ces chlorures à reprendre leur eau d'hydratation leur permet de réagir sur les corps gras pour les saponifier ».

« Les différents corps gras sont chauffés avec 5 à 10% de ces corps, à 380°, dès le début, puis la température est montée progressivement jusqu'à 450° environ. A ce moment, il ne distille presque plus de produits liquides ».

« Dans tous les cas, le début de la réaction est marqué par une distillation d'acides gras liquides ou solides, qu'il faut remettre dans la chaudière où se fait l'opération, de manière à provoquer leur décomposition complète ».

« Il semble bien que la production du pétrole par cette voie, soit précédée, après la saponification de l'huile, de la formation de cétones de rang élevé dont une fraction échappe à la destruction totale. Les huiles moyennes et les huiles lourdes en renferment une petite quantité. Mais ces cétones sont sans inconvénients au point de vue carburant. Le pétrole synthétique obtenu convient fort bien pour les moteurs à explosion (essence et pétrole) et pour les moteurs Diesel (pétrole et huiles lourdes) ».

« Le rendement en produit total varie de 62 à 70%, avec 15 à 16% d'essence, suivant la manière dont l'opération est conduite ».

« L'essence, distillant au-dessous de 150°, a un pouvoir calorifique de 10.818 cal. au kgr. ; le pétrole lampant, 150-280°, 10.961 cal. et l'huile lourde 280-350°, 10.800 cal. Ces produits conviennent donc parfaitement pour l'alimentation des moteurs à explosion et des moteurs Diesel ».

« Enfin, les huiles moyennes et lourdes subissent l'action de chlorure d'aluminium qui les craque partiellement en essences légères, lorsqu'on les chauffe pendant un certain temps, avec 8 à 10% de ce sel ».

« Comme les produits primitifs ne renferment ni soufre ni azote, il en résulte que le pétrole artificiel obtenu par ce procédé ne contient pas de produits sulfurés et azotés ».

« Les cires animales et végétales (1) se décomposent à la manière des éthers-sels (corps gras) au contact des chlorures métalliques. La cire d'abeilles, chauffée avec le chlorure de magnésium sec, produit des gaz formés de : anhydride carbonique, oxyde de carbone, hydrogène et carbures d'hydrogène, ainsi que des liquides constitués par un mélange d'hydrocarbures forméniques et éthyléniques, avec prédominance de ces derniers. Ces liquides commencent à distiller vers 55° ».

« La cire végétale de Carnauba se comporte comme la cire d'abeilles et conduit également à la formation d'hydrocarbures forméniques et éthyléniques, lorsqu'on la traite par le chlorure de zinc fondu. On obtient un véritable pétrole artificiel renfermant des produits légers, moyens, lourds et visqueux ».

Nous devons mentionner les différentes recherches effectuées par N.-D. Zélinisky et ses collaborateurs sur l'origine du pétrole. N.-D. Zélinisky a fait agir le chlorure d'aluminium sur les différents produits végétaux et animaux (Cholestérol, cholestérylène, éther cholestérylique, phytostérine, acide abiétique, acides résiniques, sapropellite (2).

Il a obtenu des mélanges huileux d'hydrocarbures, optiquement actifs, avec un bon rendement (50 à 72 %).

Tout récemment, E.-W. Kondratieff (3) a fait agir le chlorure d'aluminium à 20 % sur l'huile neutre obtenue par distillation du goudron de tourbe après séparation des phénols. Il a obtenu 55 % de produits saturés.

Enfin, en terminant notre recherche, nous avons remarqué dans le *Chemisches Zentralblatt* (C. 1936, I, p. 2.482) une brève citation sur la recherche effectuée par K. Ping, savant chinois, sur la décomposition catalytique des huiles végétales en présence de 1 % de chlorure d'aluminium anhydre à chaud. Il a obtenu de 32 à 23 % (en volume) d'huile blanche, légère, distillant au-dessous de 250° et libre des produits non saturés, instables.

Nous ne possédons aucun autre détail à ce sujet.

(1) Mailhe, C.R. tome 179, p. 184, 1924.

(2) *Berichte* : t. 60, p. 1793 ; t. 62, p. 2199-2202 ; t. 64, p. 2130.

(3) C. 1933, II, p. 3787.

3. — DÉDOUBLEMENT CATALYTIQUE DES CHLORURES ALIPHATIQUES.

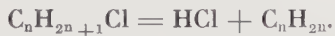
Au cours de nos recherches, nous avons obtenu des produits chlorés et des hydrocarbures éthyléniques. Nous tenons à reproduire ici les principales données bibliographiques relatives à cette question, malgré qu'elle s'éloigne du sujet que nous avons traité.

a) Chlorures alcooliques.

Friedel et Crafts (1) ont remarqué que l'action du chlorure d'aluminium sur les chlorures, chlorure d'amyle en particulier, donne naissance à un vif dégagement de HCl et des gaz combustibles.

Gustavson (2) a constaté la formation du composé : $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$ et $\text{AlCl}_3\text{C}_4\text{H}_8$ lors de cette réaction.

Sabatier et Mailhe (3) ont trouvé que : « quand on dirige les vapeurs d'un dérivé monochloré forménique dans un tube contenant une trainée de divers chlorures métalliques anhydres, maintenus au-dessus de 260° , il y a dédoublement rapide en carbure éthylénique et acide chlorhydrique :



Seul le chlorure de méthyle ne subit aucun dédoublement ».

« Les chlorures de baryum, de nickel, de cobalt, de plomb, de cadmium, de chlorure ferreux, conviennent très bien pour effectuer la réaction ».

« Le chlorure d'aluminium anhydre agit activement et de la même manière, mais il a l'inconvénient de donner naissance à des produits liquides qui gênent la continuation de la catalyse. On l'a employé pour dédoubler le chlorure de propyle en propylène (4).

« On peut expliquer la catalyse par la formation d'une combinaison instable organométallique issue du chlorure forménique ».

(1) Bull. 2s, t. 34, p. 322, 1880.

(2) Bull. 2s, t. 34, p. 49, 319, 325 ; t. 40, p. 73 etc.

(3) C.R. t. 141, p. 238, 1905.

(4) Kerez L.A. p. 231-306, 1885.

On aurait :



Le composé mixte ainsi formé se détruit rapidement en donnant le carbure éthylénique.



Le chlorure régénéré peut reproduire indéfiniment la même série de réaction ».

« La production d'une combinaison mixte peut être mise en évidence avec le chlorure d'aluminium sec : mélangé à -10° avec le chlorure d'isobutyle, il ne produit aucun dédoublement, mais le mélange réchauffé au dessus de 0° dégage de l'acide chlorhydrique et de l'isobutylène et donne une liqueur de coloration intense ».

« Le chlorure ferrique à 300° , sépare de l'acide chlorhydrique, sans que l'isobutylène se dégage : il se produit un solide de molécule très condensée ».

« Le chlorure chromique n'agit pas ».

« Les oxydes métalliques anhydres, mis en présence de chlorures forméniques, peuvent, de la même manière, provoquer leur dédoublement, par suite de la production d'une certaine quantité de chlorure correspondant. Quand on dirige du chlorure d'isobutyle sur de l'alumine au-dessus de 250° , la légère dissociation que produit l'élévation de température suffit pour fournir un peu de chlorure ou d'oxychlorure d'aluminium, qui joue son rôle catalyseur, et dont la proportion s'accroît rapidement par suite de l'acide chlorhydrique dégagé ».

« C'est la cause des catalyses de chlorures aliphatiques qui ont été indiquées pour l'alumine ».

« Par exemple, le chlorure d'isobutyle (1) ne se modifie pas sous l'action de la chaleur seule à 430° . L'alumine lui enlève l'acide chlorhydrique dès la température de 250° et donne, à 350° , un dégagement abondant de gaz renfermant 95 % d'isobutylène ».

Tout récemment, J.-B. Senderens (2) a complété cette étude. Il trouve que « le dédoublement du chlorure de butyle normal se

(1) Senderens Bull. 4s., t. 3, p. 823, 1908.

(2) C.R. t. 200, p. 612, 1935.

produit à partir de 245° et devient abondant à 260° suivant la réaction :



Le dégagement gazeux d'oléfine se poursuit indéfiniment en augmentant avec la température ».

« Il n'en est plus de même pour le chlorure d'isobutyle qui se dédouble, au dessous de 200° avec la thorine, vers 230° avec le kaolin et le chlorure de baryum :



mais qui n'envoie plus de gaz dans l'éprouvette à eau dès que tout l'air a été chassé de l'appareil ».

« Il se forme donc, à chaud, de l'isobutylène qui se recombine en totalité avec l'acide chlorhydrique dans les parties froides de l'appareil, tandis que le butène et le propène échappent, pour une bonne partie, à cette recombinaison ».

« Le Bel (1) avait déjà observé que l'isobutylène se distingue de ses isomères par la facilité avec laquelle il se combine à froid avec l'acide chlorhydrique ».

« Pour recueillir l'isobutylène, j'ai dû remplacer le long système abducteur par un tube de quelques centimètres ».

« Le chlorure de butyle tertiaire qui bout à 51°,5 et que la chaleur commence à décomposer vers 300°, est dédoublé par la thorine vers 160° avec formation d'isobutylène :



en sorte que, de même que pour le chlorure d'isobutyle, le dégagement gazeux, abondant à 180°, et qui se continue avec un tube abducteur très court, s'arrête, après un certain temps, même à 200°, avec le long système abducteur ».

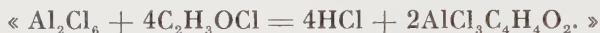
b) Chlorures d'acides.

Gustavson (2) signale que les sels haloïdes d'aluminium se combinent également aux composés oxygénés.

(1) Bull. 28, p. 460, 1877.

(2) Bull. 2s., t. 42, p. 325, 1884.

« Ainsi l'auteur a obtenu la combinaison de chlorure d'aluminium et de bromure d'aluminium avec les éthers composés. Lors de cette réaction, quelques-uns des corps saturés se décomposent en formant un radical non saturé, contenant de l'oxygène, qui se combine avec le chlorure d'aluminium ».



Nous devons signaler ensuite de nombreuses recherches de A. Combes (thèse, Paris 1887) et Abbé Hamonet (1).

Enfin, Mailhe (2) a étudié la décomposition catalytique du chlorure d'acétyle :

« La décomposition du chlorure d'acétyle, à 400°, se fait avec une grande facilité. Il se produit un abondant dégagement de gaz constitué par 62% d'oxyde de carbone et 32% d'hydrogène. On recueille seulement du chlorure d'acétyle non transformé ».

4. — COMBINAISON DOUBLE DE L'OXYDE D'ETHYLE AVEC LE CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE.

Au cours de nos recherches, nous avons essayé d'utiliser ce produit en qualité de catalyseur. Nous devons, par conséquent, mentionner les principales données bibliographiques se rapportant à ce produit d'addition qui a été l'objet de plusieurs recherches.

En 1861, Nicklès (3) signale des combinaisons doubles de l'éther ordinaire avec les bromures d'aluminium et de fer. Il les obtint en faisant réagir le brome et la limaille d'aluminium ou de fer sur l'éther anhydre et leur assigna les formules :



Plus tard, G. Perrier (thèse Paris 1896) a obtenu un composé

(1) Bull. 2s. t. 49, p. 578, 1888, etc.. 3s. t. 2, p. 342.

(2) C.R., 1925, t. I, p. 1111.

(3) C.R. t. 52, p. 869.

analogue avec le chlorure d'aluminium. Pour l'obtenir bien cristallisé, il a opéré en présence d'un excès d'éther comme dissolvant, de la manière suivante :

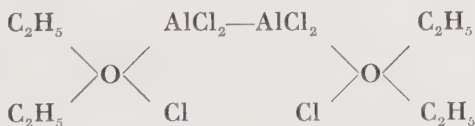
« Dans 50 gr. (2 molécules) d'éther anhydre, on introduit peu à peu 60 gr. (2/3 de molécule) de chlorure d'aluminium. AlCl_3 disparaît, au fur et à mesure de son introduction, en produisant une élévation de température telle que l'éther entre en ébullition et qu'il est nécessaire de refroidir. Lorsque tout le chlorure a été ajouté, on abandonne la liqueur brune à un refroidissement lent jusqu'à $+2^\circ$. Le produit cristallise, on décante, on met les cristaux à égoutter en présence de paraffine et on les essore ensuite entre deux plaques de porcelaine poreuse placée dans l'air sec. Toutes ces opérations doivent s'effectuer au dessous de $+5^\circ$.

« La combinaison double, privée ainsi de l'éther qui l'imprégnait, se présente en larges écailles incolores, fusibles à 31° , très altérables à l'air humide, solubles dans le chloroforme et la tétrachlorure de carbone, très peu solubles dans le sulfure de carbone, insolubles dans la ligroïne. L'alcool absolu les décompose avec violence, en mettant l'éther en liberté et en s'emparant de chlorure d'aluminium. L'eau agit d'une manière identique et fournit une solution de chlorure d'aluminium qui, soumise à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Trouvé :	Calculé pour $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{Cl}_6$:
Cl % : 50,25	51,20
Al % : 14,01	13,22

La différence entre les chiffres théoriques et les nombres trouvés s'explique par la grande altérabilité du composé ».

Ce composé a été ensuite étudié par E.-P. Kohler (1) qui lui a attribué la structure :



(valances supplémentaires de l'oxygène).

(1) Am. Chem. J. 1902, t. 27, p. 241.

J. Walker et A. Spencer (1), ainsi que W.-A. Plotnikoff (2) ont également étudié ce composé.

Ce dernier auteur, qui a spécialement dirigé ses recherches sur le composé d'addition de bromure d'aluminium et d'éther, dit notamment :

« Le bromure d'aluminium fournit avec l'éther une combinaison correspondant à la formule brute : $\text{AlBr}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. En réalité, la constitution de cette combinaison est toute autre. En effet, en se combinant à l'éther, le bromure d'aluminium perd son activité chimique si caractéristique. Par distillation, la combinaison subit une décomposition profonde qui conduit à la formation de bromure d'éthyle. Dissoute dans le brome, le sulfure de carbone, le chloroforme, la combinaison fournit une solution conduisant bien le courant électrique, tandis que la solution de bromure d'aluminium se comporte comme un très mauvais électrolyte ».

L'auteur pense que l'on se trouve en présence d'un complexe auquel on peut attribuer la formule :



L'étude de ce composé a été ensuite reprise par Frankforter et Daniels (3). Nous devons retenir de leur travail que le produit d'addition présente une grande instabilité et qu'il se transforme, par un long chauffage à température relativement basse (106°), en un sel de plus en plus basique auquel ils attribuent la formule suivante :



(1) Journ. Chem. Soc. 1904, t. 85, p. 1106.

(2) Zts. An. Chem. 1907, t. 56, p. 53.

(3) Am. Chem. Soc., 1915, t. 37, p. 2563.

CHAPITRE II

ESSAIS PRELIMINAIRES.

Ces essais, essentiellement qualitatifs, ont été entrepris en vue d'obtenir le plus grand nombre possible d'indications utiles sur la nature des produits finaux de la réaction étudiée, afin d'établir un programme de recherche et de choisir une méthode de travail efficace. Nous avons commencé notre travail expérimental par l'étude de l'action du chlorure d'aluminium sur le pétrole lampant pour pouvoir contrôler nos modes opératoires et pour avoir un moyen de comparaison bien établi.

A. — ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LE PETROLE LAMPANT.

I. — BIBLIOGRAPHIE.

Depuis la découverte fondamentale de Friedel et Crafts, l'action du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures a fait l'objet de nombreuses recherches. Nous ne mentionnerons ici que le travail de A. Pictet, exécuté en collaboration avec M^{me} Lercsinska (1), et intitulé : « Action du chlorure d'aluminium sur le pétrole ».

Voici les principaux résultats de ces recherches :

« Nos expériences nous montrent que les fractions moyennes et supérieures de la distillation de pétrole (huiles lampantes et

(1) Bull. 1916, t. 19, p. 326.

huiles de graissage) sont très aisément converties par le chlorure d'aluminium, d'une part en produits légers et facilement inflammables, et, d'autre part, en matières solides ayant quelques analogies avec l'asphalte ».

« La proportion la plus avantageuse de chlorure d'aluminium est de 10 % du poids du pétrole. Au dessous de cette proportion, le rendement en produits légers diminue ; si on la dépasse, l'excès du chlorure d'aluminium se sublime pendant les dernières phases de la distillation. Il ne s'agit donc pas ici d'un phénomène de catalyse proprement dite. Il y a sans doute, comme dans les synthèses de Friedel et Crafts, combinaison du chlorure d'aluminium aux carbures d'hydrogène et destruction subséquente des composés formés ».

« En outre, l'opération ne peut être renouvelée, en ce sens que les diverses fractions d'une première distillation ne sont plus modifiées par une seconde ébullition avec le chlorure d'aluminium ».

« Quant aux quantités relatives de ces fractions, elles ne semblent dépendre ni de la rapidité de la distillation, ni de la pression. Cependant, elles varient dans d'assez larges limites selon la nature et la provenance des pétroles, ainsi que le montre le tableau suivant :

	Provenance	Fractions obtenues			
		40-140°	140-180°	180-360°	Résidu
Huiles lampantes	Galicie	50 %	10 %	28-29 %	11-12 %
	Autriche	46,5 %	10 %	26,5 %	16 %
	Amérique	30 %	20 %	38 %	12 %
	Bacou	40 %	16 %	25 %	18 %

« Nous avons essayé, mais sans grand succès, de remplacer le chlorure d'aluminium par d'autres chlorures métalliques. Ceux de calcium, de zinc, de chrome et de silicium n'ont aucune action appréciable sur le pétrole. Il en est de même des chlorures cuivreux et mercurique. Seuls, les chlorures ferreux et ferrique réagissent comme celui d'aluminium, mais à une température plus élevée et d'une manière moins complète. Un mélange d'aluminium en poudre et de chlorure de calcium (ou de sublimé) donne aussi une certaine quantité de produits légers ».

2. — ESSAIS DE CONTROLE.

Cette réaction nous a servi comme criterium de l'activité du chlorure d'aluminium. En travaillant avec le pétrole lampant américain, A. Pictet a obtenu un rendement en produits légers (au-dessous de 140°) de 30%. Nous avons traité par le chlorure d'aluminium le pétrole lampant de la Standard Oil, donc de provenance américaine, et nous avons obtenu un rendement sensiblement voisin ou légèrement inférieur, tout en travaillant avec un appareil assez rudimentaire. Nous avons employé le chlorure d'aluminium à raison de 10% par rapport au pétrole lampant. Le rendement a varié de 24 à 28% en produits légers (au-dessous de 140°).

Le mode opératoire a été le suivant. On prend 100 gr. (122 cm^3) de pétrole lampant et 10 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et finement pulvérisé qu'on place dans un ballon en pyrex de 500 cm^3 à fond rond surmonté d'une colonne Vigreux, à vide, de 32 étages, reliée à un réfrigérant de Liebig. On débute par un chauffage lent et progressif. Les gaz commencent à se dégager à partir de 25° . La première goutte tombe entre 26 et 32° . Entre 58 et 70° , on observe l'apparition de vapeurs blanches. La réaction est calme et se poursuit normalement.

La solution jaunit, puis rougit et, enfin, brunit et le liquide résiduaire devient de plus en plus épais et se boursouffle par suite du dégagement gazeux qui produit une mousse abondante. A 218° , la distillation s'arrête presque complètement. On arrête le chauffage, on pèse les produits obtenus et on fractionne le distillat en notant le nombre de cm^3 passant de 5° en 5° .

Voici un exemple de ce fractionnement du pétrole lampant, avant et après le traitement par le chlorure d'aluminium.

Avant traitement		Après traitement			
140°	1 ^{re} goutte	32°	1 ^{re} goutte	140°	34 cm ³ = 25 gr.
165°	1 cm ³	45°	1 cm ³	145°	37 —
170°	2 —	50°	2 —	150°	40 —
175°	3 —	60°	3 —	155°	43 —
180°	5 —	65°	4 —	160°	46 —
190°	12 —	67°	5 —	165°	49 —
200°	22 —	70°	6 —	170°	51 —
205°	34 —	75°	8 —	175°	53 —
210°	42 —	80°	9 —	180°	56 —
215°	52 —	85°	10 —	185°	59 —
220°	58 —	90°	12 —	190°	61 —
225°	66 —	95°	13 —	195°	64 —
230°	72 —	100°	16 —	200°	68 —
235°	85 —	105°	18 —	205°	71 —
240°	90 —	110°	21 —	210°	73 —
245°	100 —	115°	24 —	215°	74 cm ³ = 60 gr.
250°	106 —	120°	26 —	Après 215°	4 —
255°	120 cm ³ = 98 gr.	125°	28 —	Pertes	8 —
Résidu liquide	2 gr.	130°	30 —	Evaporation, gaz et	
	—	135°	32 —	pertes pendant le	
Total	100 gr.			traitement	10 —
				Résidu	18 —
					—
				Total	100 gr.

On voit que les pertes sont très élevées. Ceci provient du fait que nous avons travaillé, sans précautions spéciales, pendant la saison chaude.

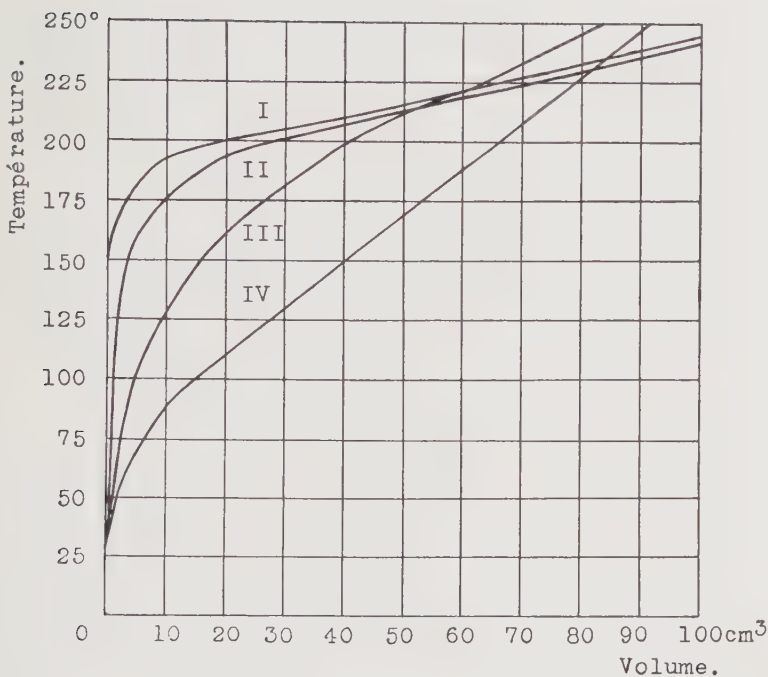


FIG. I. — *Courbes de distillation :*

1. Pétrole lampant seul.
2. Pétrole lampant traité par étherochlorure d'aluminium.
3. Pétrole lampant traité par Cl_3Al en présence de blanc de baleine.
4. Pétrole lampant traité par Cl_3Al (10%) seul.

B. — ETUDE DE L'ADDITION DU CHLORURE D'ALUMINIUM A L'ETAT DISSOUS ET A L'ETAT DE COMBINAISON ORGANIQUE COMPLEXE.

I. ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR L'ACETATE DE BUTYLE NORMAL.

Après plusieurs essais sur le pétrole lampant, nous avons essayé l'action du chlorure d'aluminium sur l'acétate de butyle normal. Nous basant sur les observations de A. Pictet, nous avons

fixé la proportion de chlorure d'aluminium à 10%. Nous avons effectué plusieurs essais qualitatifs en phase liquide en utilisant un appareil semblable à celui dont nous nous sommes servi pour nos essais avec le pétrole lampant.

Le faible rendement obtenu ne peut être expliqué autrement que par une très faible activité du chlorure d'aluminium vis-à-vis de l'acétate de butyle.

Nous avons, de ce fait, décidé de rechercher les substances ou les combinaisons susceptibles de faciliter ou d'activer l'action de chlorure d'aluminium.

II. — CHLORURE D'ALUMINIUM DISSOUS DANS DIVERS SOLVANTS.

1. *Chloroforme.*

A. Graetz, en traitant le pétrole de Gabian par le chlorure d'aluminium, a constaté la formation d'un complexe chloro-alumineux (1) qui se décompose entre 190-210°. Cette formation est facilitée par la présence de 5% environ de chlorure de méthylène ou d'un autre dérivé halogéné de méthane, éthane et éthylène, ayant encore un ou plusieurs H disponibles. Par contre, les complexes sont insolubles dans les dérivés halogénés, substitués intégralement. Pour cette raison, nous avons essayé, en premier lieu, le chloroforme, malgré son point d'ébullition relativement bas. Le chlorure d'aluminium forme une solution physique dans le chloroforme, mais sa solubilité est très faible. Elle est de l'ordre de 6% seulement. Ceci oblige à travailler avec des solutions très étendues dans des récipients de grande capacité ce qui entraîne divers inconvénients. Nous avons abandonné cette matière.

2. *Nitrobenzène.*

Nous avons essayé ensuite le nitrobenzène comme solvant du chlorure d'aluminium. Mais il a cet inconvénient que la solution

(1) Bull. 4s. t. 44, p. 975. Ceci doit être le complexe de Gustavson, étudié ensuite par Zelinsky et Marcusson (C. Zeit. 1913, 552),

obtenue donne lieu à une réaction de condensation violente au-dessus de 186°. Il se forme un produit solide rouge très foncé, presque noir, légèrement soluble en rouge dans l'eau. Ce solvant a été donc également abandonné.

3. Anthracène.

Finalement, nous avons essayé comme solvant l'anthracène, mais nous n'avons observé aucune influence sensible de la solution anthracénique de chlorure d'aluminium sur le pétrole lampant. Si l'on chauffe cette solution, même à pression réduite, l'anthracène lui-même donne lieu à des réactions de craquage.

III. — COMPLEXES ORGANOCHLOROALUMINIQUES.

1. Oxyde d'éthyle.

a) Bibliographie et préparation.

Ensuite, nous avons employé l'oxyde d'éthyle qui forme un produit d'addition avec le chlorure d'aluminium, produit qui a été l'objet de plusieurs recherches exposées au chapitre Bibliographie (page 28).

Malgré les données bibliographiques défavorables, nous avons essayé l'action de l'éthérochlorure d'aluminium que nous avons préparé suivant les méthodes de G. Perrier et Frankforter et Daniels.

b) Propriétés physiques et chimiques.

Il se conserve bien à l'abri de toute humidité, mais, chauffé dans un ballon à distiller au bain d'huile, il commence à se décomposer à partir de 115° en dégageant de l'éther, et du chlorure d'éthyle, qui distillent. Le résidu commence ensuite à se décomposer à son tour en donnant une série d'oxychlorures d'aluminium, avec l'alumine comme terme final, si l'on prolonge le chauffage suffisamment longtemps...

Nous avons fait l'expérience suivante : nous avons chauffé une

certaine quantité d'éthérochlorure d'aluminium pendant 2 h. 1/2 dans un ballon, dans une première opération à 250° et dans un deuxième essai à 300°.

Ensuite, nous avons dosé le chlore dans le résidu de chaque essai. La prise d'essai étant de 1 gramme, le dosage a été fait au moyen du nitrate d'argent.

On a obtenu, la teneur théorique en chlore du chlorure d'aluminium étant de 79,75% :

1 ^{er} Essai : Chauffage à 250°	2 ^e Essai : Chauffage à 300°
Précipité de ClAg : 0 gr. 1799	0 gr. 0200
% de chlore : 4,45%	0,495%

L'éthérochlorure d'aluminium n'est pas soluble dans le pétrole lampant et son activité vis-à-vis de ce pétrole est nulle.

Il est bien soluble dans l'acétate de butyle, ainsi que dans le blanc de baleine fondu.

L'action de ce produit sur le blanc de baleine, tout en restant assez faible, s'est montrée plus efficace, c'est-à-dire le rendement obtenu en produits craqués a été plus grand que dans le cas du pétrole lampant ou de l'acétate de butyle.

c) Essais d'addition.

a) Pétrole lampant.

1° Ethérochlorure d'aluminium seul.

Nous avons chauffé à 205°, pendant 6 heures au reflux, 100 gr. de pétrole lampant avec 17 gr. d'éthérochlorure d'aluminium ce qui correspond à 10% environ de chlorure d'aluminium et nous n'avons constaté aucune modification du pétrole lampant initial.

2° Ethérochlorure d'aluminium déposé sur pierre ponce.

L'activité de l'éthérochlorure d'aluminium peut être, d'ailleurs, très légèrement augmentée par fixation préalable sur de la pierre ponce, tout en restant très au dessous du chlorure d'aluminium pur (3% de distillat avant 150°).

L'imprégnation de la pierre ponce a été effectuée de la manière

la plus simple. On introduit, dans un ballon à col bas de 500 cm³, 100 gr. de pierre ponce lavée et séchée à 120°. On y ajoute 35 gr. d'éthérorchlorure, ce qui correspond à 20 gr. de chlorure d'aluminium. L'éthérorchlorure doit être légèrement réchauffé (à 40°) pour être liquéfié complètement.

Ensuite on agite énergiquement. Au bout d'un quart d'heure, tout l'éthérorchlorure est absorbé par la pierre ponce. On la conserve bien bouchée.

On ne peut pas agir autrement en raison de la grande instabilité de ce produit.

6) *Acétate de butyle.*

Nous avons ensuite passé à l'étude de l'action de l'éthérorchlorure d'aluminium sur l'acétate de butyle en employant l'éthérorchlorure dans la proportion de 17%, ce qui correspond à 10% de chlorure d'aluminium, et nous n'avons obtenu que 6% de distillat passant avant 120°, y compris l'éther provenant de la décomposition de l'éthérorchlorure d'aluminium. Le rendement reste donc très faible.

Il n'a pas été possible de fractionner la petite quantité du distillat obtenu.

Cette réaction a été effectuée dans un ballon de 100 cm³ muni d'une colonne Vigreux de 14 étages et d'un réfrigérant de Liebig. Le distillat a été recueilli dans un ballon d'Engler.

γ) *Blanc de baleine.*

1° *Ethérorchlorure seul.*

Nous avons calculé la quantité d'éthérorchlorure d'aluminium à ajouter au blanc de baleine de manière à ce qu'elle corresponde à une proportion de 10 et 25% de chlorure d'aluminium par rapport au blanc de baleine traité.

Ce traitement a été effectué dans un appareil semblable à celui employé précédemment, mais avec une colonne Vigreux plus courte (10 étages).

Essai à 10% de Cl_3Al .

On charge :

Blanc de baleine	50 gr.
Ethérochlorure d'aluminium	8 gr. 5

Résultats :

Première goutte	25°
Distillat $< 270^\circ$	9 gr. (Rdt : 18%)
Résidu	42 gr.
Gaz et pertes	7 gr. 5
Total	58 gr. 5

La réaction a été arrêtée quand la température de distillation a atteint 270° , température de décomposition du blanc de baleine en l'absence de tout catalyseur.

Essai à 25% de Cl_3Al .

Cet essai a été effectué dans des conditions différentes. Le chauffage a été très énergique et la distillation a été poussée (au moyen de 2 becs Bunsen) jusqu'au résidu sec. Limites de distillation : $95\text{-}240^\circ$. L'appareil a été le même que pour l'essai précédent.

On charge :

Blanc de baleine	40 gr.
Ethérochlorure d'aluminium	17 gr.

Résultats :

Première goutte	25°
Distillat	26 gr. (Rdt : 65%)
Résidu	16 gr.
Gaz et pertes	15 gr.
Total	57 gr.

Le résidu est sans action sur le blanc de baleine nouvellement ajouté (10 gr.).

Le distillat, de couleur verdâtre, dégage de l'acide chlorhydrique. Il est filtré et perd à la filtration 3 gr. de son poids, probablement par suite de l'évaporation de l'éther.

Ensuite, il est redistillé. Voici les résultats, ainsi que la courbe (Fig. 2) de son fractionnement.

Première goutte	33°
Distillat	16 gr.
Résidu liquide >270°	5 gr.
Pertes	2 gr.
Total.....	23 gr.

La courbe accuse la présence d'une notable quantité d'hexadécène. La fraction de tête (<100°) est limpide. Puis, le distillat devient de plus en plus foncé-verdâtre et trouble. Il noircit avec le temps. Son odeur est désagréable.

2° *Ethérochlorure fixé sur pierre ponce :*

Essai à 10% de Cl₃Al :

L'éthérochlorure utilisé, fixé sur de la pierre ponce, a été employé en quantité correspondant à une proportion de 10% en chlorure d'aluminium.

L'appareil a été le même que pour les expériences précédentes. Limites de distillation : 60-270°.

On charge :

Blanc de baleine.....	50 gr.
Ethérochlorure d'aluminium	8 gr. 5
fixé sur 27 gr. de pierre ponce.	

Résultats : (1)

Première goutte	36°
Distillat brut	36 gr.
Distillat filtré	31 gr.

(1) Le résidu de cet essai n'a pas été pesé, le ballon s'étant cassé pendant le chauffage.

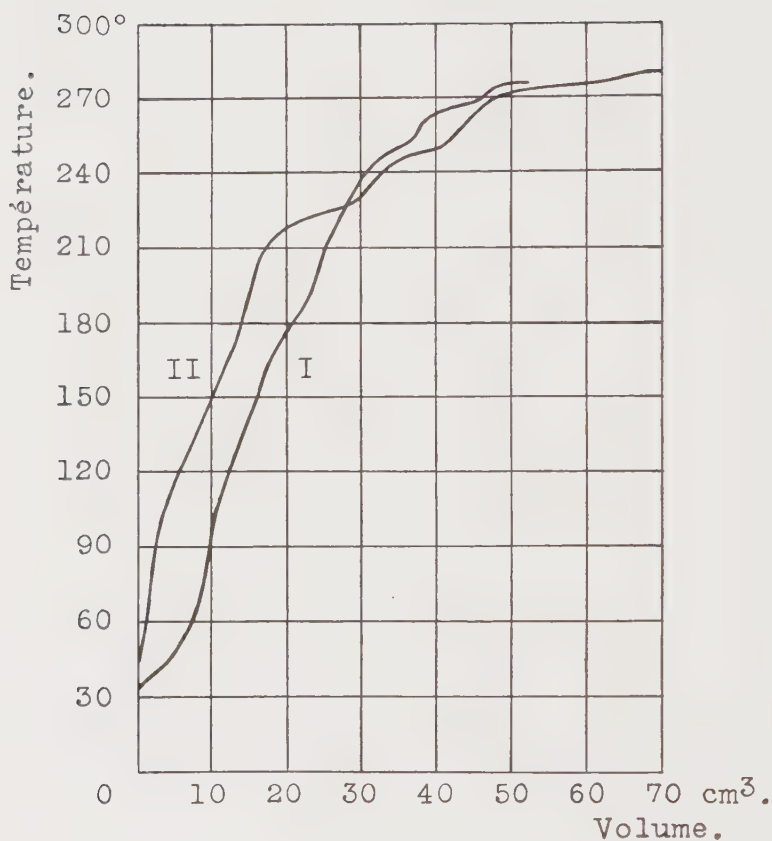


FIG. 2. — Courbes de distillation des produits obtenus par pyrolyse du blanc de baleine en présence d'éthérochlorure d'aluminium.

1. Avec 42,5% d'éthérochlorure (25% de Cl_3Al).
2. Avec 17% d'éthérochlorure (10% de Cl_3Al) déposé sur pierre ponce.

La courbe de distillation de ce filtrat (Fig. 2) accuse également une forte teneur en hexadécène. Voici les résultats de ce fractionnement :

Première goutte	37°
Distillat	27 gr.
Résidu > 280°	2 gr.
Pertes	2 gr.
Total	31 gr.

Le rendement en fraction au-dessous de 250° s'établit donc comme suit :

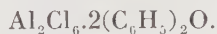
Essai à 10% de Cl_3Al	Rdt : 18%
— 25% —	— 21%
— 10% — sur pierre ponce	— 31% (1)

Le blanc de baleine seul, soumis à la distillation dissociante (page 71), donne une fraction au-dessous de 250° de 18% (2). Ainsi nous voyons que l'action de l'éthérochlorure d'aluminium sur le blanc de baleine est faible. Naturellement, il reste, dans ce cas, un peu d'éther dans le distillat qui fausse les résultats.

2. — Oxyde de phényle.

a) Préparation et propriétés.

L'éthérochlorure ne nous ayant pas donné de résultats intéressants, nous avons décidé de substituer à l'éther l'un de ses homologues aromatiques, l'oxyde de phényle. Le chlorure d'aluminium donne avec cet éther-oxyde un produit d'addition analogue. Cette substance a été décrite par E.-P. Kohler (3) qui lui attribue la composition :



Malheureusement, ce produit subit, à haute température, une

-
- (1) La courbe correspondante montre que l'amélioration du rendement est due à l'accroissement des fractions supérieures distillant après 270°.
- (2) Pour cet essai, la colonne de reflux a été remplacée par un simple tube de dégagement.
- (3) Am. Chem. J., 1902, t. 27, p. 241.

condensation brusque analogue à celle du nitrobenzène, ce qui interdit son emploi.

b) Essai d'addition au pétrole lampant.

Nous avons cependant fait l'essai de son action sur le pétrole lampant en ajoutant une quantité de ce produit d'addition correspondant à 10% de chlorure d'aluminium par rapport au pétrole lampant (100 gr.). Nous avons obtenu 18 cm³ de produits légers passant avant 150° au lieu de 40 cm³ obtenus avec le chlorure d'aluminium pur sur la quantité initiale de 122 cm³ (100 gr.) de pétrole lampant passant après 150°.

Cet essai prouve l'infériorité du complexe oxyde de phényle-chlorure d'aluminium par rapport au chlorure d'aluminium pur. Ceci peut être du, comme dans le cas du complexe éther-chlorure d'aluminium, à la présence de l'oxygène ; en effet, on trouve, dans la littérature, plusieurs indications relatives à l'influence nuisible des produits oxygénés sur l'action du chlorure d'aluminium sur le pétrole.

IV. — CONCLUSION.

Nous avons abandonné les diverses combinaisons chloroaluminiques étudiées ; elles ne présentent, en effet, aucun avantage sur le chlorure d'aluminium lui-même.

CHAPITRE III

ETUDE PRELIMINAIRE DE LA PYROLYSE DE L'ACETATE DE BUTYLE NORMAL EN PRESENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM.

Après ces essais infructueux, nous avons repris notre étude sur l'action du chlorure d'aluminium pur sur l'acétate de butyle, en maintenant la proportion de chlorure d'aluminium égale à 10%. Nos premiers essais ont montré que, dans ces conditions, le rendement en produits transformés est très faible (moins de 2%), ce que nous avons attribué à la température trop basse de la réaction, correspondant au bas point d'ébullition de l'acétate de butyle (123-125°). Suivant A. Graetz (1), l'action optimum du chlorure d'aluminium sur le pétrole se manifeste à une température comprise entre 190 et 200°, c'est-à-dire à la température d'ébullition du chlorure d'aluminium (192°).

A. — ESSAIS EN PHASE VAPEUR.

1. *Appareillage.*

Nous avons cherché à élever la température de réaction et, dans ce but, nous avons décidé de travailler en phase vapeur, avec un four électrique à résistance.

Le tube de chauffage est un tube de pyrex de 40 m/m de diamètre extérieur et de 36 m/m de diamètre intérieur, long de 1 mètre,

(1) Ann. des Comb. liquides, 1927, p. 69.

dont une extrémité a été étirée de façon à faciliter l'écoulement des produits liquides dans le ballon de réception.

Ce tube est disposé coaxialement, à l'aide de 2 rondelles d'amiante, dans un tube en fer de 50 m/m de diamètre, isolé au moyen de papier d'amiante et comportant sur 80 cm. de longueur, un enroulement de fil de nichrome d'un diamètre de 0,8 m/m et long de 8 mètres. Le tube en fer est calorifugé par un revêtement réfractaire à l'aluminite maintenu extérieurement par une gaine de tôle galvanisée.

La solution à 10% de chlorure d'aluminium dans l'acétate de butyle s'écoule d'un tube à brome et tombe, goutte à goutte, dans une allonge à deux tubulures latérales. Cette allonge pénètre dans le tube en pyrex en traversant un bouchon de liège ordinaire à deux trous.

Le deuxième trou sert à l'introduction d'un couple thermoélectrique protégé par une gaine en pyrex.

Un tube d'équipression sert à maintenir, à la surface du liquide la même pression qu'à l'intérieur du tube de l'appareil.

A l'intérieur du tube de pyrex chauffé, nous avons introduit 100 gr. de pierre ponce calcinée soutenue par un tampon en coton de verre dans le but de régulariser l'échauffement des vapeurs. Les vapeurs condensées s'écoulent dans un ballon de réception de 150 cm³. La tubulure latérale de ce ballon est reliée à un barboteur à eau et à un gazomètre. Les gaz sont recueillis sur de l'eau salée, saturée de gaz obtenus, parce qu'on emploie toujours la même eau. Nous avons remarqué que l'eau salée fraîchement préparée absorbe une quantité notable de gaz.

Les mesures de température ont été faites à l'aide d'un couple thermoélectrique chromel-alumel et d'un milli-voltmètre de Keyser et Schmidt étalonné par nous et permettant d'évaluer la température avec une approximation voisine de 5°.

Le courant de chauffage est réglé à l'aide d'un rhéostat et contrôlé par un ampèremètre et un voltmètre.

2. Mode opératoire.

La charge a été toujours de 5 gr. de chlorure d'aluminium dissous dans 50 gr. d'acétate de butyle. La vitesse d'écoulement a été généralement de 1 goutte de cette solution en 3 secondes, sauf les

cas où nous avons fait varier la vitesse d'écoulement pour étudier son influence.

La marche de la réaction a été la suivante :

On chauffe le four à la température voulue, puis on fait passer la solution précitée à une vitesse donnée. Peu après, on observe la formation de vapeurs qui se condensent dans la partie inférieure du tube. Cette partie du tube, située à l'extérieur du four, et isolée par un anneau d'amiante, reste froide. Les gaz se dégagent régulièrement et leur dégagement est noté de 100 cm³ en 100 cm³. La courbe (Fig. 3) donne un exemple de ce dégagement.

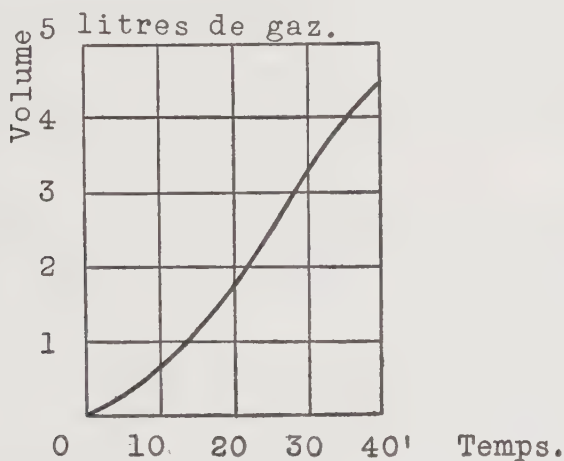


FIG. 3. — Courbe de dégagement des gaz au four électrique,
en fonction du temps.
Température : 490°.

3. Résultats obtenus.

Le produit condensé très chargé en acide chlorhydrique, a été redistillé et divisé en 3 fractions :

- 1) Au-dessous de 105°.
- 2) — — — 120°.
- 3) Et entre 120-126°. (limites de distillation de l'acétate de butyle).

Le produit de la décomposition thermique est contenu exclusivement dans la première fraction. Nous avons fait 18 essais successifs au four électrique. Seize d'entre eux ont donné un rendement moyen en première fraction de 2,5 gr., c'est-à-dire de 5 %. Les deux autres fractions sont constituées par de l'acétate de butyle inaltéré. Deux essais seulement ont donné un rendement meilleur (de 7 à 8 gr.), mais ces rendements ont été obtenus dans des conditions anormales. Pendant l'exécution de ces deux essais, en effet, le tube d'écoulement s'est obturé par un dépôt d'alumine. Il a fallu ouvrir le tube d'écoulement pour le déboucher à l'aide d'un fil de cuivre. Comme cette obturation s'est produite plusieurs fois, il est évident qu'une certaine quantité d'oxygène et d'eau a été absorbée par les réactifs ce qui a pu amener des résultats anormaux.

4. Influence de la température et de la proportion de chlorure d'aluminium.

Chaque essai a été effectué dans des limites de températures aussi étroites que possible avec un écart ne dépassant pas 10-15° au maximum. De cette manière, en effectuant ces 18 essais à des paliers de température différents (voir page 115), nous avons étudié l'influence de la température sur la réaction dans des intervalles compris entre 150 et 550°.

Nous avons constaté que l'augmentation de la température n'a d'autre effet que d'augmenter la quantité de gaz.

Nous avons ainsi pu conclure que le facteur prépondérant de la réaction est la proportion de chlorure d'aluminium employé. Nous avons, dans ces conditions, repris les essais en phase liquide, en augmentant la proportion de chlorure d'aluminium par rapport à l'acétate de butyle.

B. — ESSAIS EN PHASE LIQUIDE A PRESSION NORMALE.

1. Appareillage.

Ces essais ont été effectués dans un ballon rond en pyrex de 300 cm³, surmonté d'une colonne Vigreux à 8 étages reliée à un

réfrigèrent de Liebig débouchant dans un ballon d'Engler qui sert de récipient. Ce ballon est relié à son tour à un condenseur à serpentín refroidi par un mélange glace et chlorure de sodium. Ce condenseur est relié à un laveur à eau distillée et à un gazomètre.

2. Mode opératoire.

L'appareil étant monté et chargé de 50 gr. de solution préparée, on commence à chauffer. On observe aussitôt un dégagement gazeux avec beaucoup d'acide chlorhydrique. On augmente le chauffage progressivement à la vitesse moyenne de 2° par minute, la distillation commence, le liquide devient de plus en plus épais et, finalement, on obtient un résidu sec. On arrête le chauffage, on note le volume du gaz et on pèse le condensat léger, le distillat et le résidu. Ensuite on fractionne le distillat qui est très chargé en acide chlorhydrique. On recueille 3 fractions :

Au-dessous de 105°,

— — 120°,

— et 120-125° c'est-à-dire l'acétate de butyle intaltéré.

3. Résultats obtenus.

a) Essai à 50% de Cl_3Al :

Nous avons fait un essai sur 50 gr. d'acétate de butyle avec 25 gr. de chlorure d'aluminium (50%). Nous avons obtenu 11 gr., c'est-à-dire 22% de première fraction (au-dessous de 105°). De cette manière, nous avons constaté une augmentation sensible du rendement.

b) Essai à 114% de Cl_3Al (proportions moléculaires) :

Nous avons ensuite adopté les proportions moléculaires (133,45:116) avec 57 gr. de chlorure d'aluminium et 50 gr. d'acétate de butyle (1).

(1) ce qui correspond à 1 mol. de Cl_3Al pour 1 mol. d'acétate de butyle.

On recueille beaucoup de gaz et seulement 7 gr. de distillat à odeur aromatique passant au-dessous de 100° .

c) Essai à 57% de Cl_3Al :

Le rendement de l'essai précédent étant faible (14%), nous avons pris pour l'essai suivant 57 gr. de chlorure d'aluminium et 100 gr. d'acétate de butyle, ce qui correspond à 1 mol. de Cl_3Al pour 2 mol. d'acétate de butyle environ.

Nous avons divisé la solution préparée en 3 portions afin d'effectuer 3 essais. Le rendement de ces 3 essais en fraction de tête (au-dessous de 105°) a été 40% environ. (Pour ces essais préliminaires, le distillat a été redistillé sans être lavé préalablement).

d) Résidu solide.

Le résidu d'aspect charbonneux, mis au contact de l'eau, produit un dégagement sensible de chaleur.

Nous avons essayé de faire réagir ce résidu sur le pétrole lampant. Nous n'avons obtenu aucun résultat. La quantité de chlorure d'aluminium inaltéré qu'il renferme est donc très faible, ce qui est confirmé par l'analyse.

Nous avons pris 20 gr. de ce résidu que nous avons dissous dans l'eau acidulée. Il reste 4 gr. d'une poudre noire insoluble. Dans la fraction soluble, nous avons trouvé :

Aluminium :	24,41%
Chlore :	24,74%

Plus de $\frac{2}{3}$ du chlore se sont donc perdus pendant la réaction.

Le résidu est plus pauvre en chlore que $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ et il a tendance à se transformer en alumine.

e) Gaz.

Quant aux gaz, une analyse qualitative rapide a démontré

qu'ils contiennent une certaine quantité d'hydrocarbures brûlant avec une flamme fuligineuse, et une certaine proportion d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique.

4. *Conclusions.*

Ces observations nous ont conduit à admettre que la réaction étudiée n'est nullement une réaction catalytique, mais au contraire une réaction purement chimique, présentant une certaine analogie avec la décomposition de l'éther orthosilicique par le chlorure d'aluminium, étudiée par Stokes.

On peut aussi supposer que le faible rendement obtenu est dû à la destruction du chlorure d'aluminium par l'oxygène contenu dans la molécule traitée.

C. — ESSAIS SOUS PRESSION RÉDUITE.

Nous avons effectué 2 essais d'action du chlorure d'aluminium sur l'acétate de butyle en phase liquide sous pression réduite, mais nous avons constaté une volatilisation complète de la fraction de tête ($<105^{\circ}$), aspirée par la trompe. Ceci ne résout pas la question : nos moyens de refroidissement étant insuffisants.

D. — ÉTUDE DES LIQUIDES OBTENUS.

1. *Fractionnement.*

Après ces essais, nous avons réuni nos fractions de tête. Après lavage et séchage sur sulfate de soude, nous les avons redistillées séparément : celles provenant du traitement de l'acétate de butyle au four électrique (1-phase vapeur) et celles provenant du traitement en phase liquide (II).

Le fractionnement a été fait dans un ballon muni d'une colonne Vigreux de 15 étages.

Nous avons séparé les 5 fractions suivantes (Fig. 4 et 5) :

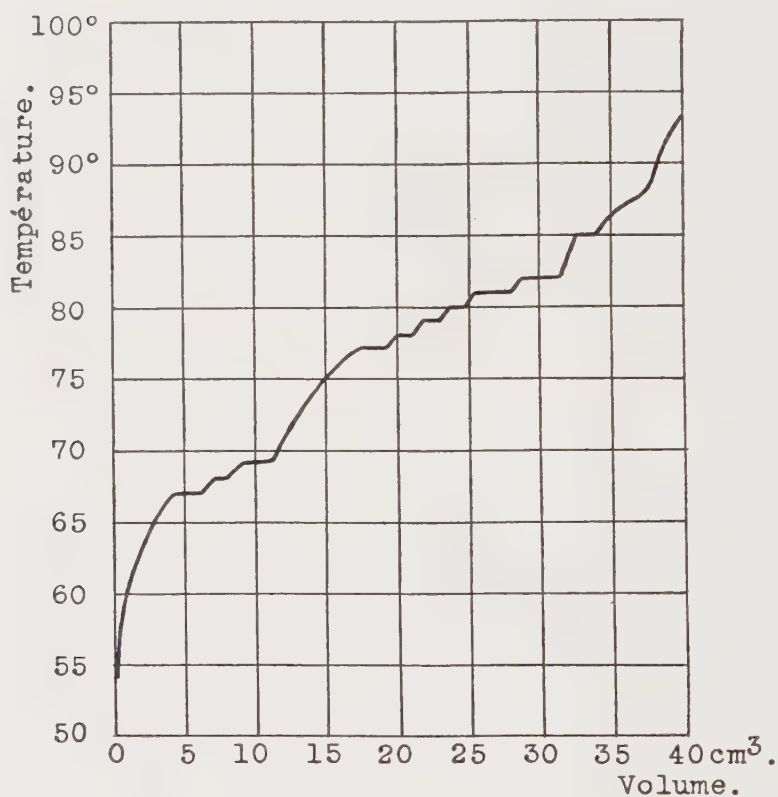


FIG. 4. — Courbe de distillation des produits obtenus par pyrolyse de l'acétate de butyle en présence de Cl_3Al en phase vapeur.

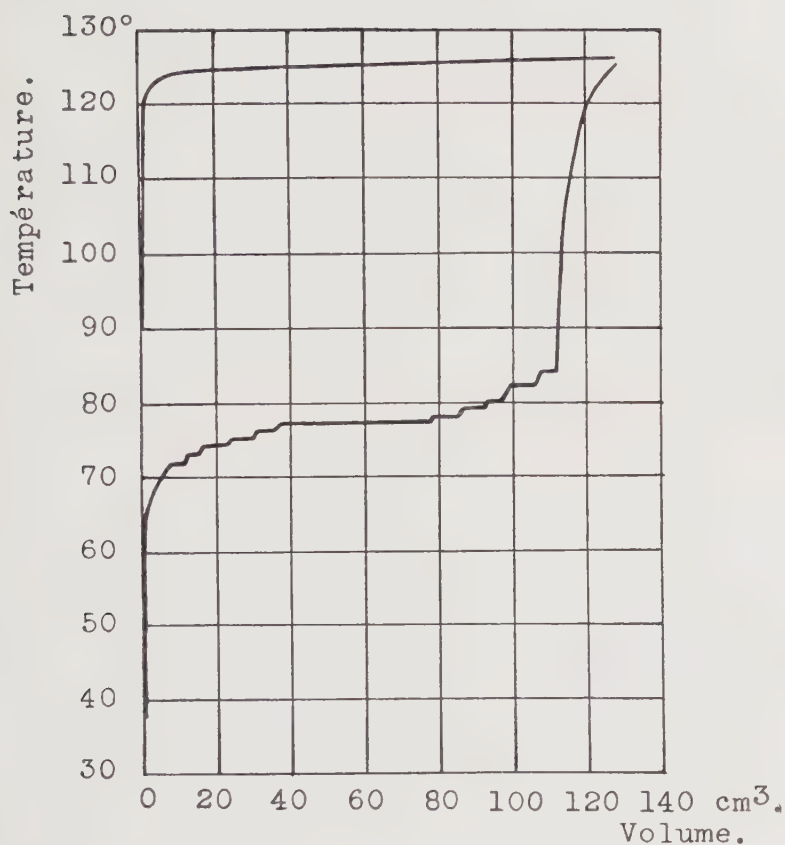


FIG. 5. — Courbe de distillation des produits obtenus par pyrolyse de l'acétate de butyle en présence de Cl_3Al en phase liquide.

La distillation de l'acétate de butyle primitif est représentée par la courbe supérieure.

	I.	II.
1. Avant 70°.....	3 gr. ou 3,85%	3 gr. ou 2,50%
2. 70-85°.....	31 gr. ou 39,74%	85 gr. ou 70,83%
3. 85-100°.....	3 gr. ou 3,85%	9 gr. ou 7,50%
4. 100-120°.....	8 gr. ou 10,26%	5 gr. ou 4,17%
5. 120-126°.....	20 gr. ou 25,64%	6 gr. ou 5,00%
Résidu.....	4 gr. ou 5,13%	3 gr. ou 2,50%
Gaz et pertes.....	9 gr. ou 11,53%	9 gr. ou 7,50%
Total.....	78 gr. ou 100,00%	120 gr. ou 100,00%

La dernière fraction (120-125°) est de l'acétate de butyle inaltéré.

2. Teneur en chlore des fractions obtenues.

Nous avons dosé le chlore dans les 3 premières fractions. Voici les résultats de ces dosages :

% de Cl.	I.	II.
1 ^{re} fraction	32,164%	25,859%
2 ^e fraction	35,422%	37,345%
3 ^e fraction	28,992%	24,884%

On voit, d'après ces résultats, que la deuxième fraction est constituée presque uniquement par le chlorure de butyle (P.E.=78°) dont la teneur théorique en chlore est : 38,31%.

Ces observations nous montrent que le chlorure d'aluminium détermine une sorte de « saponification » de l'acétate de butyle ; le terme « saponification » étant impropre, nous lui substituerons celui de « chlorolyse ». Cette réaction est cependant loin d'être totale. Elle est accompagnée d'une production notable de HCl et de gaz contenant des hydrocarbures, oxyde de carbone, anhydride carbonique, et peut-être, de vapeur d'eau... Elle laisse, d'autre part, un résidu notable constitué par une matière plus ou moins carbonée, de l'oxychlorure d'aluminium et de l'alumine.

E. — ESSAIS EN PRÉSENCE DE POUDRE D'ALUMINIUM

(En phase liquide).

Nous avons cherché encore, en introduisant dans la réaction de la poudre d'aluminium, à diminuer la proportion des produits chlorés et de l'acide chlorhydrique dégagés pendant la réaction.

Nous avons fait 2 essais en présence d'aluminium en poudre, lavé à l'eau, alcool et éther et séché soigneusement.

1. *Essai à 10% de Cl_3Al .*

On charge : 50 gr. d'acétate de butyle,
5 gr. de chlorure d'aluminium,
5 gr. de poudre (grossière) d'aluminium,

que l'on met dans un ballon pyrex de 500 cm³ surmonté d'une colonne Vigreux de 16 étages reliée à un réfrigérant de Liebig et ballon de réception pour le distillat. Les gaz sont dirigés dans un laveur à eau distillée pour séparer l'acide chlorhydrique, et recueillis ensuite dans un gazomètre sur de l'eau salée.

On observe que l'addition de poudre d'aluminium facilite le dégagement du gaz et de l'acide chlorhydrique.

Après une heure de chauffage, la réaction est terminée. On recueille :

Première goutte	103°
Distillat	43 gr.
Résidu	12 gr.
Gaz (1.000 cm ³) et pertes.....	5 gr.
Total	60 gr.

Voici les résultats du fractionnement de ce distillat. A titre de

comparaison, nous donnons ici les résultats obtenus en l'absence de poudre d'aluminium :

	Avec aluminium	Sans aluminium
Gaz.....	1000 cm ³	575 cm ³
1. Au-dessous de 105°.....	1 gr. 0	0 gr. 5
2. Au-dessous de 120°.....	0 gr. 5	1 gr. 0
3. Au-dessous de 120-126°....	37 gr. 0	36 gr. 0
Résidu.....	2 gr. 0	2 gr. 0
Gaz et pertes.....	2 gr. 5	4 gr. 5
Total.....	43 gr. 0	44 gr. 0

La différence entre ces 2 essais est presque nulle.

2. Essai à 60% (1) de Cl₃Al.

On charge : 62 gr. d'acétate de butyle,
38 gr. de chlorure d'aluminium,
10 gr. de poudre d'aluminium.

que l'on met dans un ballon pyrex de 300 cm³ (à haut col), surmonté d'une colonne Vigreux de 10 étages, le reste de l'appareil étant le même que pour l'essai précédent. La réaction est terminée après 2 heures de chauffage. Voici les résultats comparatifs obtenus en présence et en l'absence de poudre d'aluminium :

	Avec aluminium	Sans aluminium
Gaz.....	9300 cm ³	2800 cm ³
Première goutte.....	33°	29°
Distillat.....	28 gr.	41 gr.
Résidu.....	47 gr.	31 gr.
Gaz (HCl) et pertes.....	35 gr.	24 gr.
Total.....	110 gr.	96 gr.

(1) Plus exactement à 61,3%, correspondant à 1 molécule (simple) de chlorure d'aluminium pour 2 molécules de l'acétate de butyle.

Les résultats du fractionnement de ces 2 distillats sont les suivants :

Première goutte	38°	38°
1. Au-dessous de 105°.....	14 gr.	27 gr.
2. Au-dessous de 120°.....	3 gr.	3 gr.
3. Au-dessous de 126°.....	5 gr.	6 gr.
Résidu.....	2 gr.	2 gr.
Pertes.....	4 gr.	3 gr.
Total.....	28 gr.	41 gr.

Donc, le rendement, en présence de poudre d'aluminium, diminue en produits liquides et augmente en produits gazeux dont la poudre d'aluminium facilite le dégagement.

Le dosage du chlore dans la fraction 70-85° (obtenue par un fractionnement spécial) de ce dernier essai montre une diminution de la teneur en chlore de 37,34 à 33,87%. La diminution est donc assez faible.

F. — ACTION DE Cl_3Fe SUR L'ACÉTATE DE BUTYLE (en phase liquide).

Nous avons fait un essai qualitatif avec le chlorure ferrique dans le même appareil et dans les mêmes conditions qu'avec le chlorure d'aluminium. Nous avons traité 60 gr. d'acétate de butyle par 40 gr. de chlorure ferrique. Nous avons obtenu une fraction de tête (au-dessous de 105°) de 18 gr. Le rendement est donc un peu moindre, mais l'action du chlorure ferrique paraît être plus uniforme, ainsi que le montre la courbe de distillation ci-après. Le palier de cette courbe correspond au chlorure de butyle normal.

G. — ACTION DE Cl_2Zn SUR L'ACÉTATE DE BUTYLE (en phase liquide).

Cette action est très faible. Nous avons traité 50 gr. d'acétate

de butyle par 30 gr. de chlorure de zinc dans les mêmes conditions et dans le même appareil. Nous avons obtenu une fraction de tête

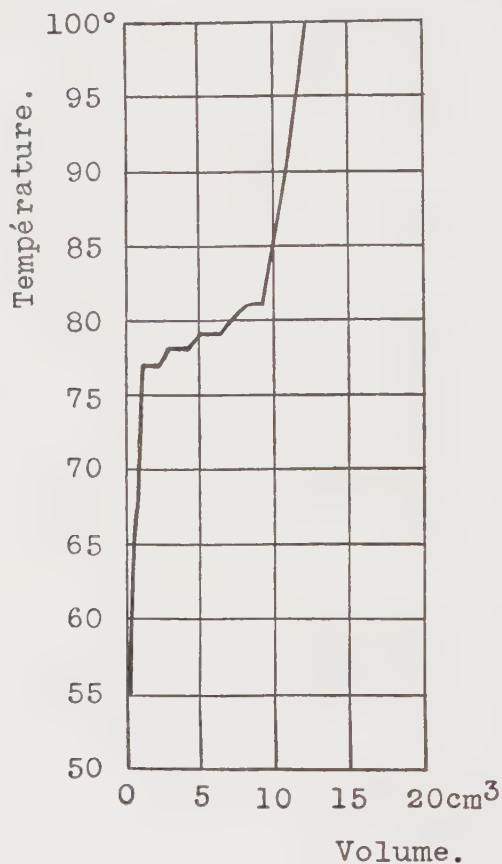


FIG. 6. — Courbe de distillation des produits obtenus par pyrolyse de l'acétate de butyle en présence de Cl_3Fe en phase liquide.

(au-dessous de 105°) de 2 gr,5 au lieu de 0 gr,5 obtenu à la distillation de l'acétate de butyle seul.

CHAPITRE IV

ETUDE PRELIMINAIRE DE LA PYROLYSE DU BLANC DE BALEINE.

BIBLIOGRAPHIE.

Le blanc de baleine, cétine ou spermaceti (1), est contenu dans les cavités cervicales et dans le lard du cachalot et d'autres cétacés. Il constitue la partie solide de l'huile de dauphin et de l'huile de requin. L'huile de spermaceti brute donne environ 11% de blanc de baleine. On le purifie en le comprimant fortement et en le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant. Il se présente alors sous forme de paillettes nacrées, fusibles à 49°, le liquide se prenant, par refroidissement, en une masse cristalline, lamelleuse et radiée.

Cette substance a été étudié en premier lieu par Chevreul dans ses « Recherches sur les corps gras » (page 171). Dumas et Peligot (2) ont admis qu'il est formé par un mélange de « margarate » et d'oléate de cétyle.

Lawrance Smith (3) a indiqué que le blanc de baleine peut être entièrement distillé dans une cornue chauffée au bain de mercure. Il a obtenu, par cette distillation, de l'hexadécène, de l'acide palmitique, une petite quantité d'acroléine, et un gaz composé d'un mélange de H_2O , CO_2 , et d'hydrocarbures.

Kraft (4) a étudié la distillation dissociante du blanc de baleine.

Il est admis actuellement que le blanc de baleine est composé essentiellement de palmitate de cétyle



(1) Lewkowitsch : Huiles, graisses et cires t. 2, p. 1409.

(2) Ann. de Chimie 1836, 2s., t. 62, p. 17.

(3) Ann. de Chimie 1842, 3s., t. 6, p. 40.

(4) B. t. 162, p. 3032, 1883.

Il contient, en outre, quatre à cinq pour cent de palmitate d'octodécyle (H. Gault et F.A. Hessel, thèse Strasbourg 1924).

D'autre part et plus récemment, André et M^{lle} François trouvent que le blanc de baleine contient environ 7 à 8% de glycérides et un peu de stéarate d'octodécyle (2).

Les constantes physiques et chimiques du blanc de baleine varient suivant sa provenance.

Comme on le voit, la composition du blanc de baleine n'est pas éclaircie définitivement. La quantité de glycérides correspond à 1% de glycérine environ. En soumettant le blanc de baleine à la distillation destructive sans catalyseurs, nous avons observé, de même que L. Smith, la présence d'acroléine dans les produits de distillation, ce qui vérifie la présence de glycérine dans le blanc de baleine.

En tous cas, le blanc de baleine est composé d'un mélange d'éthers-sels des acides et alcools supérieurs. Comme tel, nous l'avons soumis à la pyrogénéation en présence de chlorure d'aluminium.

A. — PYROLYSE DU BLANC DE BALEINE EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM.

1. *Essais qualitatifs de pyrolyse.*

a) *Essai à 10% de Cl_3Al .*

En premier lieu, nous avons traité le blanc de baleine à chaud par 10% de son poids de chlorure d'aluminium.

On charge : 50 gr. de blanc de baleine,
5 gr. de chlorure d'aluminium.

On chauffe le mélange, à la vitesse moyenne de 3° par minute, dans un ballon en pyrex de 350 cm³ à colonne Vigreux de 14 étages. Le blanc de baleine fond à 49° et dissout le chlorure d'aluminium en formant une solution noire. Si l'on prolonge le chauffage, on observe (à 110") un dégagement de gaz et de vapeurs blanches

(2) Bull. 4s., t. 39, p. 826 ; C.R. t. 182, p. 497, 1926.

(HCl ?). Le liquide entre en ébullition à 310°, mais on ne recueille aucun distillat. Après 1 heure 30 de chauffage à 315°, on calorifuge la colonne Vigreux et, au bout d'une demi-heure, on augmente le chauffage. La distillation commence à 266° (température des vapeurs), et a été arrêtée à 276°, la température du liquide étant de 340-350°. Le distillat est constitué par de l'hexadécène. On recueille :

Distillat (à odeur désagréable).....	11 gr.
Résidu semi-liquide	40 gr.
Gaz et pertes	4 gr.
Total	55 gr.

b) Essai de contrôle (sans Cl₃Al).

On répète ensuite le même essai et dans le même appareil avec le blanc de baleine seul (50 gr.).

Le liquide entre en ébullition à 385° au lieu de 310°. La distillation s'effectue entre 266-276°. L'hexadécène qui distille est plus blanc.

Ainsi le chlorure d'aluminium, ajouté en proportion de 10%, n'exerce qu'une faible action sur la pyrolyse du blanc de baleine. Il se produit, sous l'action de la chaleur, un dédoublement en hexadécène et acide palmitique qui peut être réalisé en l'absence de chlorure d'aluminium. Le seul effet observé, c'est l'abaissement de la température d'ébullition en présence d'un sel minéral, ce qui peut être dû, d'ailleurs, au dégagement des gaz.

c) Essai à 25% de Cl₃Al.

Le rendement augmente à mesure que la proportion de chlorure d'aluminium croît. Nous avons traité 50 gr. de blanc de baleine par 12 gr.5 de chlorure d'aluminium dans le même appareil et dans les mêmes conditions.

La distillation commence dès 80° et est poursuivie jusqu'à 276°. On recueille :

Première goutte	80°
Distillat jaunâtre (à odeur désagréable)..	11 gr.
Résidu	38 gr.
Gaz et pertes	13 gr. 5
Total	62 gr. 5

Le distillat est de couleur verdâtre. Ce rendement étant très faible, nous en concluons que la quantité de chlorure d'aluminium ajouté est insuffisante.

d) Essai à 33% de Cl_3Al .

Nous avons fait un troisième essai à 33% de chlorure d'aluminium.

Nous avons traité, dans des conditions identiques aux précédentes :

75 gr. de blanc de baleine et
25 gr. de chlorure d'aluminium.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Distillat (à odeur désagréable)	34 gr.
Résidu	37 gr.
Gaz (6000 cm^3) et pertes	29 gr.
Total	100 gr.

Le rendement en diverses fractions a été le suivant :

Première goutte	25°	
Première fraction au-dessous de	60°	0 gr. 5
2° — —	80°	1 gr.
3° — —	100°	1 gr.
4° — —	120°	1 gr. 5
5° — —	150°	3 gr. = 7 gr.
6° — —	180°	3 gr. 5 avant
7° — —	210°	5 gr. 150°
8° — —	240°	1 gr.
9° — —	265°	10 gr.
Résidu liquide		6 gr.
Perte à la distillation		1 gr. 5
Distillat primaire		34 gr. (sur 75 gr.)

e) Essai à 54% de Cl_3Al .

Nous avons fait un quatrième essai, en traitant :

65 gr. de blanc de baleine et
35 gr. de chlorure d'aluminium.

L'appareil a été légèrement modifié, le traitement a été effectué dans un ballon pyrex de 300 cm³ à haut col, surmonté d'une colonne Vigreux de 8 étages. Nous avons recueilli 5.800 cm³ de gaz et 20 gr. de distillat possédant l'odeur du pétrole lampant. A la redistillation la première goutte tombe à 35° et la température monte régulièrement à 240° :

Première goutte	35°
Distillat	15 gr.
Résidu liquide	2 gr.
Gaz et pertes	3 gr.
Total	20 gr.

f) Conclusions.

Ainsi, le rendement paraît être diminué et la quantité de gaz augmente. Il faut donc conclure que la proportion de chlorure d'aluminium la plus favorable se trouve entre 35 et 50 % de chlorure d'aluminium.

g) Résidu solide.

Les résidus solides de ces opérations ont un aspect poisseux. Il est possible d'en extraire, au moyen de solvants organiques, une huile assez visqueuse de couleur noir-verdâtre.

Il reste, après cette extraction, un résidu pulvérulent, formé de charbon, d'oxychlorure d'aluminium et d'alumine.

2. Essai de pyrolyse du blanc de baleine en présence de Cl_3Al à température constante (150°).

Nous avons fait, ensuite, un essai sur l'action du chlorure d'aluminium sur le blanc de baleine à la température constante de $140\text{--}150^\circ$.

Charge : 50 gr. de blanc de baleine,
20 gr. de chlorure d'aluminium.

La réaction a été effectuée dans notre appareil habituel, chauffé au bain d'huile dont la température a été maintenue à 160° . Au début, on observe le dégagement de gaz et on recueille quelques gouttes de distillat. Ensuite le dégagement s'arrête. On recueille :

Liquide recueilli dans le laveur et le distillat	1 gr.
Résidu liquide	62 gr.
Gaz (1620 cm^3) et pertes	7 gr.
Total	70 gr.

Le résidu liquide a été versé dans l'eau. Il se solidifie en grumeaux insolubles. On ajoute de l'éther qui dissout les grumeaux.

Mais il se forme une émulsion difficile à séparer de l'eau. Il faut ajouter de l'acide chlorhydrique pour provoquer la séparation. Nous pensons que cette stabilité de l'émulsion est déterminée par la présence de savons aluminiques.

On sépare ensuite la couche étherée et on distille l'éther au bain marie et on pèse le produit huileux obtenu qui est de 52 gr.

On le fractionne en distillant sous vide partiel de 24 m/m. La première goutte tombe à 60°. Il se produit ensuite une mousse abondante et persistante. On recueille les fractions suivantes :

Première goutte	60°	
Au-dessous de	120°	15 gr.
— —	160°	9 gr.
— —	180°	3 gr.
— —	190°	2 gr.

Il se produit ensuite une forte décomposition et il faut arrêter l'opération.

Résidu.....	18 gr.
Pertes.....	5 gr.
Total.....	52 gr.

Ces fractions ont l'aspect d'huiles visqueuses, noires-verdâtres à odeur caractéristique.

Nous avons renoncé à poursuivre leur étude, car les données bibliographiques précisent que la substitution de l'H par le chlore dans la chaîne de l'acide palmitique et du chlorure de cétyle peut s'étendre aux 10 atomes d'hydrogène de la chaîne de chacun de ces deux produits.

3. Influence de l'addition successive de chlorure d'aluminium sur la pyrolyse du blanc de baleine.

Nous avons fait l'essai suivant. Nous avons chauffé 33 gr. de blanc de baleine dans notre appareil habituel (composé essentielle-

ment d'un ballon à colonne Vigreux de 14 étages) en présence de sable de Fontainebleau (matière inerte). L'ébullition commençait à 390° et a été poursuivie pendant 2 heures. Durant ce temps, nous n'avons observé aucune distillation. Ensuite, après avoir refroidi à 150°, nous avons ajouté 5 gr. (15%) de chlorure d'aluminium sur 33 gr. de blanc de baleine. Nous avons obtenu 12 gr. de distillat.

La distillation terminée, nous avons ajouté encore 5 gr. de chlorure d'aluminium et nous avons obtenu encore 13 gr. de distillat de meilleure qualité, c'est-à-dire presque incolore, possédant une odeur plutôt agréable.

Ainsi, nous avons obtenu, au total, 25 gr. (75%) de distillat sur 33 gr. de blanc de baleine avec une proportion de chlorure d'aluminium de 30% environ. Cet essai montre que l'action répétée de chlorure d'aluminium est susceptible de fournir un meilleur rendement.

4. Action du Cl_3Al sur le mélange de pétrole lampant et de blanc de baleine.

Nous avons remarqué que contrairement à ce qui se produit par traitement du pétrole à Cl_3Al la distillation du blanc de baleine en présence du chlorure d'aluminium se poursuit avec peu de mousse et presque sans sublimation du chlorure d'aluminium. Nous avons été ainsi amené à essayer l'action du chlorure d'aluminium sur le pétrole lampant en présence de blanc de baleine (respectivement 10 et 10%). Nous avons observé que la présence du blanc de baleine diminue le rendement en produits légers. Il n'y a même pas de miscibilité complète entre ces 2 corps, mais la quantité de mousse est diminuée.

5. Teneur en chlore des produits liquides.

Nous avons fait ensuite des essais spéciaux ayant pour but de déterminer la teneur en chlore des produits obtenus. Pour ces essais, ainsi que pour les essais postérieurs de ce chapitre, et afin de faciliter la distillation, nous avons substitué à la colonne à reflux de Vigreux un simple tube de dégagement (à vide). De même en effectuant ces essais, nous avons toujours cherché à maintenir rigoureusement les mêmes conditions de chauffage en le contrôlant

au moyen d'un couple thermoélectrique plongé dans le liquide chauffé.

a) Essai à pression ordinaire.

On charge : 100 gr. de blanc de baleine,
30 gr. de chlorure d'aluminium,

dans un ballon rond en pyrex de 500 cm³ surmonté d'un tube de dégagement à vide, relié au réfrigérant de Liebig, ballon de réception pour le distillat, laveur à eau et gazomètre.

On commence à chauffer doucement, les gaz se dégagent aussitôt que le blanc de baleine est fondu. La température monte progressivement à 440°, au bout de 2 heures 30 de chauffage.

L'essai a donné les résultats suivants :

Première goutte.....	30°
Distillat (dichroïque).....	27 gr. (Rdt : 54%)
Résidu.....	66 gr.
Augmentation de poids du laveur.....	19 gr.
Gaz (6000 cm ³) et pertes.....	18 gr.
Total	130 gr.

On dose volumétriquement l'acide chlorhydrique dans l'eau du laveur. On en trouve 18 gr. 615.

Le distillat est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à disparition de l'ion chlore au nitrate d'argent. Il est séché ensuite sur le sulfate de sodium anhydre et redistillé. (Courbe de distillation : Fig. 10).

On sépare les deux fractions suivantes :

Première goutte.....	60°
Au-dessous de 200°.....	6 gr.
200-300°	15 gr.
Résidu (>300°)	5 gr.
Pertes.....	1 gr.
Total.....	27 gr.

Le dosage du chlore, effectué par la méthode à la chaux, a donné les résultats suivants :

Fraction	<200°	4,782 %
—	>200°	0,443 %

b) Essai à pression réduite.

Le même essai a été effectué à pression réduite (120-128 m/m) avec 30 % de Cl_3Al .

On charge : 50 gr. de blanc de baleine et
15 gr. de chlorure d'aluminium

dans le même appareil qui a servi pour l'essai précédent, mais sans laveur ni gazomètre, les gaz étant aspirés par la trompe. Nous nous sommes efforcé de maintenir une allure de chauffage identique.

L'essai a donné les résultats suivants :

Première goutte.....	40°
Distillat.....	21 gr. (Rdt : 42 %)
Résidu.....	26 gr.
Gaz et pertes.....	18 gr.
Total.....	65 gr.

Le distillat a été lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition de l'ion chlore (au nitrate d'argent), séché sur le sulfate de sodium anhydre et redistillé. Voici les résultats de fractionnement :

Première goutte	130°
Au-dessous de 200°.....	2 gr. ou 4 %
Au-dessus de 200°.....	10 gr. ou 20 %
Résidu (>300°).....	8 gr. ou 16 %
Pertes.....	1 gr. ou 2 %
Total.....	21 gr.

Le dosage du chlore dans ces fractions a donné les résultats suivants :

1)	Fraction	<200°	Cl% :	4,941
2)	—	200-300°	Cl% :	0,866

Les teneurs en chlore sont donc, dans ce cas, légèrement plus élevées qu'à la pression ordinaire.

Il faut malgré tout souligner la forte diminution de la teneur en chlore en rapport avec l'augmentation de la longueur de la chaîne moléculaire des produits traités, diminution que nous avons observée en substituant le blanc de baleine à l'acétate de butyle.

B. — PYROLYSE DU BLANC DE BALEINE EN PRÉSENCE DE POUDRE D'ALUMINIUM.

1. *Essais en présence de Cl_3Al (30%) et de poudre d'aluminium (10%).*

Nous avons fait ensuite une série d'essais relatifs à l'action du chlorure d'aluminium sur le blanc de baleine en présence de poudre d'aluminium en employant 30% de chlorure d'aluminium et 10 ou 20% d'aluminium. A titre d'exemple, nous donnons ici les résultats d'un de ces essais :

On charge : 100 gr. de blanc de baleine,
30 gr. de chlorure d'aluminium,
10 gr. d'aluminium porphyrisé,

On traite le mélange dans les conditions et dans l'appareil décrit à la page 67. On observe une augmentation de dégagement des gaz et une mousse abondante. Au bout de 2 heures de chauffage, on enregistre les résultats suivants :

Première goutte.....	30°
Distillat.....	52 gr.
Résidu.....	53 gr.
Gaz (9500 cm^3) et pertes.....	35 gr.
Total.....	140 gr.

Le distillat est lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition de l'ion chlore, séché sur le sulfate de sodium anhydre, filtré et redistillé dans un ballon de 100 cm³ à colonne Vigreux de 10 étages. Voici les résultats de cette distillation (Courbe 10).

Première goutte.....	30°
Fraction 30-200°.....	25 gr.
— 200-300°.....	21 gr.
Résidu (>300°).....	3 gr.
Pertes au lavage et à la distillation	3 gr.
Total.....	52 gr.

Nous avons observé un effet favorable qui consiste en une augmentation de la quantité du distillat et une diminution de la teneur en chlore. Cette teneur passe de 4,782% à 1,023% pour la fraction inférieure à 200° et de 0,443% à 0,332% pour la fraction 200-300°. Nous avons également noté que l'odeur du distillat se rapproche de celle d'un véritable pétrole lampant.

Il est à remarquer qu'une poudre d'aluminium grossière donne un rendement meilleur qu'une poudre fine.

2. Action de la poudre d'aluminium seule sur la pyrolyse du blanc de baleine.

Nous avons entrepris ensuite une série d'essais ayant pour but de déterminer l'action de la poudre d'aluminium seule sur la pyrolyse du blanc de baleine.

Comme pour les essais précédents et afin de faciliter la distillation, nous avons substitué à la colonne à reflux de Vigreux un simple tube de dégagement. Le chauffage a été également contrôlé au moyen d'un couple thermoélectrique plongé dans le liquide.

3. Comparaison des résultats.

Nous avons constaté une certaine amélioration du rendement par rapport à celui obtenu à partir du blanc de baleine seul. Mais le rendement le plus élevé a été obtenu avec une poudre grossière et

non avec la poudre porphyrisée. Nous pensons que le fait tient exclusivement à ce que le chauffage a été plus homogène. L'aluminium reste presque intact en l'absence de chlorure d'aluminium. Nous donnons ci-dessous le tableau comparatif des résultats obtenus la charge étant de 100 gr. de blanc de baleine.

Distillation.

	Sans aluminium	Avec aluminium (10%)
Température	385-415°	385-415°
Gaz	3360 cm ³	2650 cm ³
Première goutte	68°	62°
Distillat (pression ordinaire)	64 gr.	67 gr.
— (pression réduite ..	4 gr.	9 gr.
Résidu sec	27 gr.	28 gr.
Gaz et pertes	5 gr.	6 gr.
Total	100 gr.	110 gr.

Par redistillation, ces distillats donnent les fractions suivantes :

Fraction avant 150°	8 gr.	9 gr.
150-200°	1 gr.	2 gr. 5
200-250°	9 gr.	8 gr.
250-300°	31 gr.	38 gr. 5
Résidu R' (liquide)	17 gr.	17 gr.
Pertes	2 gr.	1 gr.
Total	68 gr.	76 gr.

Les fractions 250-300° ont été traitées par l'alcool à 95° en vue de la séparation de l'acide palmitique des hydrocarbures.

Soluble dans l'alcool	5 gr.	8 gr. 5
Insoluble dans l'alcool	26 gr.	30 gr.
	31 gr.	38 gr.

La fraction d'hydrocarbures donne par redistillation :

Avant 270°	7 gr.	9 gr.
270-280° (hexadécène) ..	6 gr.	8 gr.
Résidu liquide	13 gr.	13 gr.
Total	26 gr.	30 gr.

Les solutions alcooliques ont été neutralisées par la potasse titrée en présence de phenol-phtaléine et leur acidité a été calculée en acide palmitique.

On obtient :

Fraction soluble dans l'alcool	5 gr.	8 gr. 5
Acide libre (palmitique)	4 gr. 78	5 gr. 5
Fraction non déterminée	0 gr. 22	3 gr.

Comme on le voit, le rendement en hexadécène (270-280°) est bien inférieur à celui obtenu par H. Gault et F.-A. Hessel.

Dans les deux cas, on constate l'odeur d'acroléine dans le distillat.

C. — PYROLYSE DU BLANC DE BALEINE EN PRÉSENCE DE Cl_2Zn .

Nous avons fait plusieurs essais relatifs à l'action du chlorure de zinc sur le blanc de baleine pour avoir une comparaison avec les recherches de Mailhe. La réaction est tout à fait différente de celle qui se produit en présence du chlorure d'aluminium. Elle est très tumultueuse avec des soubresauts violents. Il se produit une mousse abondante avec formation d'eau et d'acroléine. Nous avons constaté un effet certain, mais bien inférieur à celui obtenu par Mailhe et encore plus médiocre par rapport à celui obtenu avec le chlorure d'aluminium. On obtient peu de produits légers et beaucoup d'huiles noires et visqueuses. Nous croyons que la différence entre les résultats de Mailhe et les nôtres provient du mode de chauffage. En

effet, la réaction en présence de chlorure de zinc nécessite un chauffage excessif que nous n'avons pas pu réaliser au moyen de notre appareillage de laboratoire ordinaire, le ballon en pyrex se brisant le plus souvent pendant ce chauffage.

Il se dégage une quantité relativement grande de gaz.

CHAPITRE V

ETUDE SYSTEMATIQUE DE LA PYROLYSE DE L'ACETATE DE BUTYLE.

Conclusions déduites des essais préliminaires.

Les essais préliminaires, que nous avons effectués nous ont permis de recueillir un certain nombre de renseignements utiles qui nous ont permis de mieux orienter notre étude ultérieure.

Nous avons acquis la conviction qu'il est inutile de travailler en phase vapeur, car la nécessité d'employer de fortes proportions de chlorure d'aluminium provoque de nombreuses difficultés pendant le fonctionnement du four électrique dont elle peut même entraîner l'obturation par des dépôts abandonnés facilement par des solutions trop visqueuses.

L'appareil de travail en phase liquide est plus simple, il fonctionne parfaitement et donne de meilleurs rendements. Par contre, il est plus difficile, en travaillant en phase liquide, de régler la température et la vitesse du chauffage.

Nos essais de distillation dissociante nous ont montré que la colonne de reflux doit être d'autant plus longue que la volatilité de la substance est plus élevée.

De même, en accord avec certaines indications bibliographiques, nos essais nous ont démontré que le facteur prépondérant est la quantité ou plutôt la proportion de chlorure d'aluminium. C'est le facteur qu'il faut étudier en premier lieu.

Un autre facteur important est la longueur de la chaîne moléculaire de la substance soumise à la pyrolyse. Il est légitime de supposer, a priori, qu'une molécule à chaîne longue va se désagréger d'une autre façon que la molécule à chaîne courte. Nos essais préliminaires ont, en effet, confirmé cette hypothèse. Ce fait nous

a conduit à étudier séparément la pyrolyse d'éthers-sels à chaîne courte et d'éthers-sels à chaîne longue.

1. Constantes physiques de l'acétate de butyle normal.

Les constantes physiques que l'on trouve dans la littérature sont les suivantes (1).

Densité :	0,9016 à 0°/0°
	0,8817 à 20°
	0,8768 à 23°
Point d'ébullition :	124°,4 à 760 m/m

Un essai de distillation de l'acétate de butyle commercial sur 50 gr. ou 57 cm³ (fig. 5) donne les résultats suivants :

90°,0	Première goutte
105°,0	0,5 cm ³
120°,0	1,0 —
123°,0	1,5 —
124°,0	8,5 —
124°,6	15,0 —
125°,0	20,5 —
125°,4	48,0 —
125°,8	55,0 —
Résidu (jaune)	2,0
Total.	57,0 cm ³

Cette distillation a été effectuée dans un ballon rond en pyrex de 150 cm³ à colonne Vigreux de 15 étages. Nous avons employé le chlorure d'aluminium anhydre commercial (U.S.) de Rhône-Poulenc.

2. Appareil.

Nous avons modifié notre appareil conformément aux observations faites pendant les essais préliminaires.

(1) Beilstein, 4 ed. t. 2, p. 130, 59.

Nous nous sommes servi, pour les expériences ultérieures, d'un ballon pyrex à fond rond de 500 cm³ à col bas. Le ballon est surmonté d'une colonne à vide Vigreux de 18 étages (hauteur : 50 cm.) (1). Cette colonne qui porte un thermomètre dans sa partie supérieure, est reliée à un réfrigérant de Liebig débouchant dans un ballon de réception (ballon d'Engler). Ce ballon est relié à un laveur à eau, en communication avec un condenseur à serpentin refroidi par un mélange : neige carbonique et acétone. Le condenseur communique, au moyen d'un tube de verre, avec un gazomètre à pression ordinaire ou avec un flacon gradué disposé sur une cuve à eau salée. Un couple thermoélectrique (chromel-alumel), revêtu d'une gaine de pyrex, pénètre par la seconde ouverture de la colonne à vide Vigreux et plonge dans le liquide traité. Ce couple est relié à un millivoltmètre.

Nous avons décidé de travailler sans avoir chassé l'air de l'appareil. Nous le retrouvons ensuite dans le gazomètre. En effet, on ne peut pas introduire d'anhydride carbonique, car ce gaz se forme pendant la réaction et il est important de connaître sa proportion dans les gaz. Une trop grande proportion d'azote rend très difficile la détermination de l'hydrogène et des carbures saturés.

D'autre part, il se dégage de l'acide chlorhydrique de la solution de chlorure d'aluminium dans l'éther-sel dès la température ordinaire. Par conséquent, le passage préalable du gaz inerte ayant pour but de balayer l'air de l'appareil, provoquerait une perte sensible d'acide chlorhydrique par entraînement, ce qui aurait pour résultat d'accentuer la destruction prématurée du chlorure d'aluminium.

Le ballon protégé par une toile métallique ordinaire est chauffé au feu nu d'un bec Bunsen.

En réalité, nous avons essayé de chauffer notre appareil au bain d'huile. Mais la nécessité de monter à une température supérieure à 300° provoque le dégagement de vapeurs d'huile et parfois une inflammation.

L'emploi du bain métallique étant incommode, nous sommes donc revenu au chauffage à feu nu, suivant ainsi l'exemple de G. Egloff et R. Moure et d'A. Graetz.

(1) La volatilisation partielle de l'acétate de butyle mis en œuvre est difficile à éviter et quel que soit le pouvoir séparateur de la colonne utilisée, il se produit un entraînement notable par les produits gazeux et volatils de la pyrolyse et par l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure d'aluminium.

D'autre part, l'uniformité du chauffage est réalisée par le liquide même, qui se trouve en ébullition permanente.

3. *Mode opératoire.*

On charge 100 gr. d'acétate de butyle dans le ballon et on ajoute la quantité nécessaire de chlorure d'aluminium par petites portions pour éviter, autant que possible, un échauffement trop violent et, par conséquent, le dégagement d'acide chlorhydrique. Néanmoins, il faut de toute manière refroidir la solution formée au moyen du mélange glace et sel (NaCl), autrement l'acide chlorhydrique commence à se dégager dès qu'une certaine concentration en chlorure d'aluminium est atteinte.

Il est également possible de projeter d'un seul coup toute la quantité du chlorure d'aluminium utilisé à condition de fermer rapidement l'appareil. On constate une petite perte d'acide chlorhydrique et la température monte rapidement à l'ébullition (125°). Il se dégage d'un seul coup 400-500 cm³ de gaz qui se contracte légèrement par refroidissement. On vérifie en même temps l'étanchéité de l'appareil.

L'équilibre étant rétabli, on commence à chauffer aussi lentement que possible en notant les temps, la température du liquide, celle des vapeurs formées ainsi que le volume des gaz dégagés. On note également la température à laquelle la première goutte du distillat tombe dans le réfrigérant ainsi que les paliers de distillation.

La vitesse moyenne de chauffage est de 2° par minute. A titre d'exemple, nous donnons ci-contre la courbe de chauffage et celle du dégagement gazeux.

Vers la fin de la réaction, la distillation, dont la vitesse est généralement de 1 goutte par 5 secondes, se ralentit et s'arrête ensuite, tandis qu'il continue à se dégager des vapeurs blanches (HCl ?) et un gaz dont la quantité obtenue dépend beaucoup de la manière dont on chauffe le résidu.

On arrête le chauffage quand ce résidu devient plus ou moins sec et se détache des parois et du fond du ballon, ce qui arrive généralement à 300-330°, limite supérieure du chauffage pour l'essai avec l'acétate de butyle.

La durée d'un essai est de 3 heures environ.

Pendant la dernière phase de la pyrogénéation, on observe une

certaine sublimation de chlorure d'aluminium résiduaire qui se dépose ensuite sur les pointes de la colonne Vigreux, dans le tube

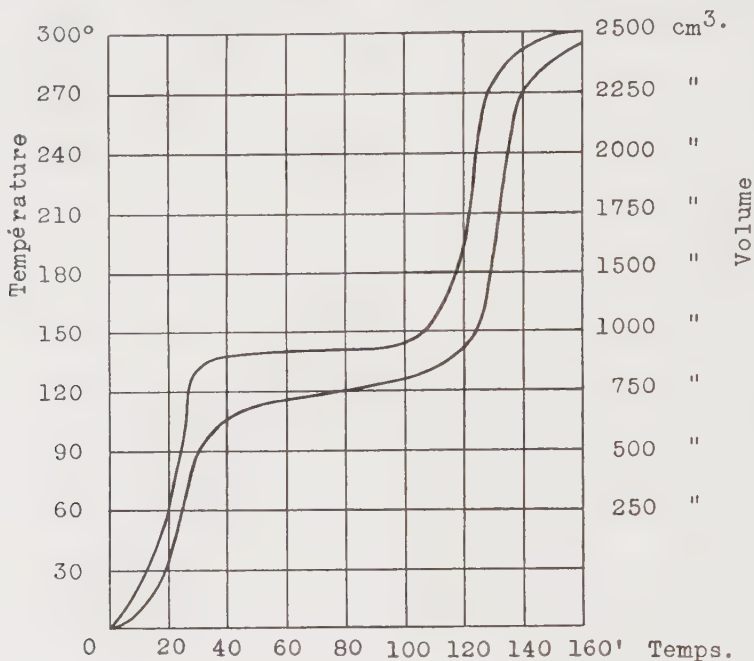


FIG. 7. — Courbe supérieure : variation de la température,
Courbe inférieure : dégagement de gaz non condensable
en fonction du temps

Essai à 60% de Cl_3Al .

de dégagement et le réfrigérant Liebig et une faible quantité est entraînée avec le distillat jusque dans le ballon de réception. Le distillat prend, par suite, une couleur acajou (1).

Le chauffage étant arrêté, on laisse refroidir l'appareil. On note ensuite le volume de gaz, le poids du distillat brut et du résidu. On amène le volume de gaz à 0° et à la pression de 760 m/m. Les gaz sont recueillis dans un gazomètre à pression ordinaire sur de l'eau

(1) Il est possible que le chlorure d'aluminium se sublime à l'état de complexe de *Gustavson*.

salée saturée du même gaz provenant des essais antérieurs (on emploie toujours la même eau) (1).

Au début de notre étude systématique, nous avons recueilli les gaz dans un gazomètre à pression ordinaire. Or, nous avons remarqué plus tard qu'il est difficile de réaliser une étanchéité absolue à l'aide de bouchons et joints en caoutchouc. Nous avons constaté une perte sensible des gaz, notamment des hydrocarbures, ce que nous attribuons soit à l'absorption par l'eau salée, soit à la diffusion à travers le caoutchouc.

Nous avons ainsi été amené à conserver les gaz dans des flacons gradués, renversés sur l'eau salée.

D'autre part, nous avons observé que la plus grande partie de l'air contenu dans l'appareil est déplacé au début de la réaction. Aussi nous avons décidé de recueillir les gaz non condensables en deux fractions : celle de tête contenant presque tout l'air de l'appareil et celle de queue qui est presque dépourvue d'air.

Quant au liquide condensé à -70° , dans la neige carbonique et l'acétone, on le laisse revenir à température ordinaire en recueillant les gaz sur de l'eau salée dans des flacons gradués renversés, où l'on prélève des échantillons pour l'analyse.

4. — Résultats.

a) Fractionnement.

Le distillat brut est très chargé en acide chlorhydrique. Il est lavé 4 fois avec 20 cm³ d'eau distillée et quelques grains de (NH₄)₂SO₄ ajoutés pour faciliter la séparation de la couche du distillat de celle des eaux de lavage. En effet, cette séparation est assez difficile par suite de la formation d'une émulsion stable. On lave encore à l'eau distillée seule et on sèche sur le sulfate de sodium sec. Après une première addition d'eau de lavage, on constate un échauffement notable, du à la présence d'une petite quantité de Cl₃Al sublimé et de HCl, du distillat accompagné d'un dégagement d'acide chlorhydrique et, peut-être, de vapeurs des fractions légères.

Après lavage et séchage, on filtre directement dans le ballon en pyrex à fond rond de 150 cm³, muni d'une colonne Vigreux de

(1) Nous avons remarqué que l'eau salée fraîchement préparée absorbe une quantité appréciable de gaz.

15 étages. En redistillant, on note la première goutte tombant dans le réfrigérant de Liebig et on sépare les fractions suivantes :

- 1) Au-dessous de 100°
- 2) — 100-120°
- 3) — 120-126° (Acétate de butyle inaltéré)
- 4) Résidu liquide (de l'ordre de 1 ou 2 grammes).

On note les pertes dues au lavage et au fractionnement.
Nous avons fait 4 essais fondamentaux :

Essai à 20 % de Cl_3Al ,
Essai à 40 % —
Essai à 60 % —
Essai à 80 % —

Nous avons obtenu les résultats suivants, rassemblés dans le tableau ci-dessous :

% de Cl ³ Al.....		20%	40%	60%	80%
Température maximum.....		280°	300°	315°	330°
Gaz non condensable (cm ³)..		2000	1800	1600	1675
Gaz condensable (cm ³).....		250	1050	2700	2500
Augmentation du poids du lav.		45°	18,0	19,0	32,0
Première goutte.....		8,0	40°	30°	25°
Condensat léger (gr.).....		0,5	2,0	3,0	3,0
DISTILLATS	Fraction I : <100° (gr.)..	4,0	10,0	35,0	40,0
	Fraction II : 100-120° (gr.).	7,0	15,0	4,0	2,0
	Fraction III : 120-125° (gr.)	71,0	47,0	14,0	1,0
	Résidu liquide (gr.).....	2,0	1,0	1,0	2,0
Résidu solide.....		17,0	33,0	61,0 (1)	90,0
Quantité théorique de Al ₂ O ₃ dans le résidu (gr.).....		(7,65)	(15,30)	(22,95)	(30,60)
Perte au lavage (gr.).....		8,0	9,0	11,0	6,0
Gaz et pertes (gr.).....		2,5	5,0	12,0	4,0
Total (gr.).....		120,0	140,0	160,0	180,0

(1) Ce résidu ne s'échauffe pas par addition de l'eau : il ne contient donc que très peu de chlorure d'aluminium inaltéré.

b) Interprétation des résultats.

En examinant ce tableau, il est facile d'en déduire quelques conclusions :

1° La première fraction passant au-dessous de 100°, et que l'on peut considérer comme renfermant les produits de transformation chimique, croît en quantité avec l'accroissement de la proportion de chlorure d'aluminium et atteint son maximum pour la proportion de 80% en chlorure d'aluminium. En même temps, la proportion d'acétate de butyle inaltéré décroît rapidement et s'abaisse à 1% pour la proportion de 80% en chlorure d'aluminium. Une augmentation ultérieure de la proportion devient ainsi inutile par défaut de matière à transformer. Nous devons rappeler, d'autre part, que, dans nos essais préliminaires, nous avons fait un essai à plus de 100% de chlorure d'aluminium (page 49, 114%) qui nous a permis de constater une diminution du rendement.

2° Le poids du résidu solide augmente également avec la proportion de Cl_3Al et presque proportionnellement à celle-ci.

3° Il est évident que la réaction n'est pas quantitative et elle est accompagnée de plusieurs réactions secondaires.

4° Il faut souligner une notable augmentation du poids du laveur par suite d'une forte absorption d'acide chlorhydrique. Nous n'avons pu y déceler la présence d'acide acétique.

5° Dans le dernier de ces essais, nous avons remarqué que le condensat léger est formé en majeure partie de produits non saturés qui absorbent énergiquement le brome. En plus, le mélange neige carbonique et acétone retient les produits liquides entraînés par les gaz avec des traces d'une substance inconnue à l'odeur caractéristique.

6° Aux proportions inférieures à 60% de chlorure d'aluminium, il y a formation d'une petite quantité d'eau, qui se dépose sur les parois de l'appareil.

c) Teneur en chlore des différentes fractions.

Nous pensons que la caractéristique principale des produits obtenus est leur teneur en chlore laquelle nous donne, en effet, des renseignements sur la composition des produits obtenus et sur la nature de la réaction.

Avant d'effectuer le dosage, nous avons réuni les fractions obte-

nues au cours de 4 essais (à 20, 40, 60 et 80% de chlorure d'aluminium) en y ajoutant les condensats légers, ce qui était d'ailleurs une erreur, à l'exclusion de l'acétate de butyle inaltéré provenant des deux premiers essais. Le poids total de ces fractions réunies était de 127 gr. sans compter la perte par évaporation à la conservation et au transvasement.

Le liquide obtenu est introduit dans un ballon rond en pyrex de 200 cm³, surmonté d'une colonne Vigreux de 88 cm de hauteur (32 étages), reliée à un réfrigérant de Liebig. On redistille ce liquide dans cet appareil.

Il passe d'abord des gaz et des vapeurs à odeur plus ou moins aromatique et plutôt agréable, analogue à celle des gaz condensables. La première goutte tombe à 22°,5, la température monte ensuite rapidement à 60° et on recueille les fractions suivantes :

Température	Poids
1. Au-dessous de 70°.....	5 gr.
2. — 85°.....	79 gr. (Chlorure de butyle)
3. — 95°.....	6 gr.
4. — 110°.....	2 gr.
5. — 120°.....	1 gr.
6. — 125°.....	11 gr. (Acétate de butyle)
Résidu (liquide).....	14 gr.

	118 gr.
Perte (par distillation).....	9 gr.

Total.....	127 gr.

Ce sont les fractions très légères des condensats obtenus au moyen de la neige carbonique et de l'acétone, qui sont perdues pendant cette redistillation.

Le résidu liquide est constitué en majeure partie par de l'acétate de butyle.

Les essais qualitatifs montrent ensuite que toutes les fractions contiennent du chlore, les deux dernières beaucoup moins que les autres.

On dose ensuite le chlore dans toutes ces fractions. Comme

méthode de dosage, nous avons choisi la méthode à la chaux (1) avec précipitation du chlorure par le nitrate d'argent.

On filtre le chlorure d'argent sur un creuset en verre poreux et on pèse, après séchage, jusqu'à poids constant à 130° (2). Voici les résultats obtenus :

Fraction			% de chlore
1.	Au-dessous de	70° ...	33,448%
2.	—	85° ...	37,725% (fraction correspondant au chlorure de butyle)
3.	—	95° ...	33,062%
4.	—	110° ...	27,318%
5.	—	120° ...	12,175%
6.	—	125° ...	0,951% (fraction correspondant à l'acétate de butyle)

La teneur en chlore du chlorure de butyle pur est de 38,310%.

Si l'on admet que les produits chlorés contenus dans ces fractions sont uniquement représentés par le chlorure de butyle, ce dernier doit y être présent dans les proportions suivantes.

1.	87,29%
2.	98,46%
3.	86,29%
4.	71,30%
5.	31,78%
6.	2,48%

Sur la base de ce calcul on peut dresser la courbe ci-après.

Le fort pourcentage en chlore de la fraction passant avant 70° fait croire à la possibilité d'une transformation partielle du chlorure de butyle normal en chlorure d'isobutyle.

En effet, Gustavson (3) a trouvé que le bromure de propyle

(1) F.P. Treadwell, Manuel de Chimie Analytique quantitative, t.2, p. 305, Paris 1925.

(2) Loc. cit. p. 291 et 297.

(3) Bull. 2s., t. 40, p. 25, 1883.

normal se transforme en bromure d'isopropyle par action du bromure d'aluminium, même à la température ordinaire. L'élévation de la température favorise la réaction.

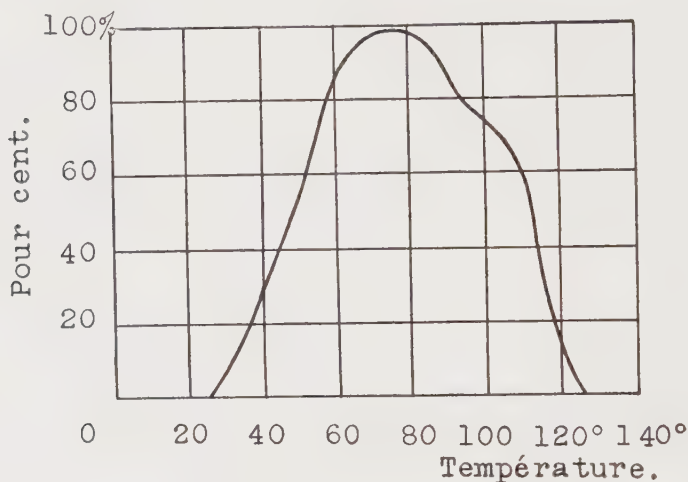


FIG. 8. — Variation du pour cent de chlore, en fonction de la température.

Cette transformation a lieu également lorsqu'on fait réagir le bromure d'aluminium sur le composé double de bromure d'aluminium et de propyle.

On peut admettre que cette transformation est également possible pour le chlorure de butyle normal, qui, en présence de chlorure d'aluminium et d'acide chlorhydrique, et à chaud, se transforme partiellement en chlorure d'isobutyle. En tout cas, la courbe de distillation accuse souvent un palier à 68-69° (température d'ébullition du chlorure d'isobutyle) (fig. 4).

D'autre part, l'isobutylène (1) se transformant en chlorure de butyle tertiaire, lorsqu'on le chauffe à 100° avec l'acide chlorhydrique, la présence de ce dernier chlorure est également possible. Le point d'ébullition est de 51-52° (corr.).

(1) Zalessky, Ber. 5, p. 480 ; Le Bel, Bull. 28, p. 462.

Si cette transformation s'effectue réellement, il faut admettre également une possibilité d'existence, dans la fraction correspondante à l'acétate de butyle non transformé, d'une petite quantité, ou peut-être de traces d'acétate d'isobutyle (E : 116°,3) et d'acétate de butyle tertiaire (E : 96°,0).

Si l'on tient compte de l'existence possible, même en très petite quantité, de produits chlorés ayant un degré de substitution plus élevé que le chlorure de butyle, on est conduit à admettre que le mélange des produits obtenus est d'une extrême complexité.

d) Bilan du chlore d'un essai.

Nous sommes maintenant en mesure de faire le bilan du chlore pour l'essai à 60% de chlorure d'aluminium. En effet, le rendement en divers produits est le suivant :

Distillat : Avant 70°	5 gr. à 36,503% de chlore	1 gr. 82515
— — 85°	27 gr. à 37,874% —	10 gr. 19798
— — 100°	3 gr. à 33,916% —	1 gr. 10748
— — 120°	1 gr. à 15% environ) —	0 gr. 15000
— — 125°	21 gr. à 0,951% —	0 gr. 19971
Résidu liquide	2 gr.	
Résidu sec	56 gr. à 15,812% —	8 gr. 85472
Eaux de lavage et de laveur		25 gr. 06000
	Total.....	47 gr. 30

au lieu de 47 gr. 85 de chlore contenu dans 60 gr. de chlorure d'aluminium ajouté à l'acétate de butyle.

Le condensat léger n'a pas été analysé.

5. Analyse des gaz.

a) Gaz non condensables par le mélange : neige carbonique et acétone.

Des essais préliminaires nous ont montré la présence, dans ces gaz, d'azote et d'oxygène provenant de l'air de l'appareil, ainsi que d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone, d'une certaine quantité

d'hydrocarbures saturés et principalement de méthane, enfin d'une faible quantité d'hydrocarbures non saturés (éthyléniques) et d'hydrogène.

Toutes les déterminations ont été faites à l'aide de la burette de Bunte-Juptner et au moyen des méthodes classiques exposées par F.P. Treadwell dans son Manuel de Chimie Analytique Quantitative (Paris, 1925).

Nous avons adopté la marche analytique suivante :

On dose d'abord l'anhydride carbonique au moyen de la potasse à 40 %, puis, après avoir éliminé l'excès de potasse par lavages à l'eau salée, les hydrocarbures éthyléniques au moyen de l'eau de brome. On dose ensuite l'oxygène par absorption à l'aide d'une solution alcaline d'hydrosulfite de sodium et l'oxyde de carbone au moyen de la solution ammoniacale de chlorure cuivreux.

Ces gaz étant éliminés, le résidu gazeux est un mélange d'hydrogène, d'hydrocarbures saturés et d'azote. Pour leur dosage, nous avons tout d'abord eu recours à l'appareil de Juptner, dont le principe repose sur la combustion fractionnée de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et du méthane en présence d'une spirale de palladium chauffée à une température donnée : 300° pour l'hydrogène et 600° environ pour le méthane. Mais ayant reconnu que la séparation de ces gaz n'est pas complète, nous sommes revenu finalement au dosage habituel par combustion eudiométrique.

Le tableau suivant rassemble les résultats d'analyse des gaz non condensables dans le mélange : neige carbonique et acétone (1).

(1) Ces gaz proviennent d'une autre série d'essais où le chauffage a été prolongé davantage.

b) Composition des gaz non condensables :

<i>Première fraction (tête)</i>				
% Cl_3Al	20 %	40 %	60 %	80 %
Volume observé.....	600 cm^3	700 cm^3	1300 cm^3	1000 cm^3
— corrigé.....	565 — (1)	640 —	1200 —	915 —
(O° et 760 m/m)				
Composition :				
O_2	19,0 %	13,5 %	6,6 %	14,3 %
N_2	72,0 %	60,2 %	25,0 %	62,3 %
CO_2	6,8 %	14,7 %	34,8 %	13,4 %
CO	1,8 %	10,4 %	14,8 %	9,6 %
Carbures non saturés..	0,4 %	1,2 %	0,5 %	0,4 %
Carbures saturés.....	Néant (2)	Néant (2)	12,2 %	Néant (2)
H_2	»	»	6,1 %	»
<i>Deuxième fraction (moyenne à 40 % et queue)</i>				
Volume observé.....	620 cm^3	1400 cm^3	1200 cm^3	1500 cm^3
— corrigé.....	580 —	1280 —	1110 —	1370 —
CO_2	57,30 %	51,50 %	50,40 %	49,30 %
CO	20,20 %	19,40 %	17,30 %	22,00 %
Carbures non saturés..	0,95 %	1,55 %	1,60 %	1,70 %
Carbures saturés (CH_4)	16,75 %	19,90	19,70 %	20,40 %
H_2	5,00 %	7,65 %	11,00 %	6,60 %
<i>Fraction de queue (à 40 % de chlorure d'aluminium)</i>				
Volume observé.....		600 cm^3		
— corrigé.....		545 —		
CO_2		38,2 %		
CO		19,5 %		
Carbures non saturés..		2,2 %		
Carbures saturés (CH_4)		22,3 %		
H_2		17,6 %		

(1) Le volume de gaz de cet essai est relativement faible parce que l'eau

Contrairement à d'autres gaz, analysés à notre laboratoire, les gaz provenant de l'essai à 60 % de chlorure d'aluminium (troisième colonne) ont été analysés au laboratoire de M. le Professeur Lebeau, à la Faculté de Pharmacie, au moyen de la méthode préconisée par MM. Lebeau et Damiens (1).

Ainsi la séparation des différents gaz étant plus parfaite, les résultats de cette analyse doivent être plus exacts : nous avons pu notamment séparer les différents hydrocarbures. Voici les résultats obtenus :

Propane.....	0,1%
Ethane.....	0,8%
Méthane.....	18,8%
Total	19,7%

Les hydrocarbures supérieurs (éthane et propane) étant séparés, la combustion eudiométrique nous a donné ensuite les proportions exactes de méthane et d'hydrogène. Nous trouvons ainsi une proportion d'hydrogène sensiblement supérieure à celle que nous avons notée pour les autres essais. En même temps, la proportion d'hydrocarbures saturés devient plus faible.

A titre d'exemple, nous donnons ici, pour l'essai à 80 % de chlorure d'aluminium (quatrième colonne), la composition totale du gaz, établie par calcul et en ne tenant plus compte de l'air résiduaire.

CO ₂	50,4%
CO.....	24,5%
Carbures non saturés.....	1,7%
Carbures saturés.....	17,6%
H ₂	5,8%
Total.....	100,0%

- salée qui a servi pour recueillir ce gaz a été fraîchement préparée.
- (2) C'est-à-dire, la proportion de gaz combustible reste au-dessous de la limite d'explosion. On remarque, en même temps, que la proportion d'azote est un peu trop forte.
- (1) Annales de Chimie 1917, s. 9, t. 8, p. 221.

Les gaz provenant de l'essai à 40 % ont été divisés en 3 fractions. Ceci nous permet d'avoir une idée sur la modification de la composition des gaz avec le temps.

Vers la fin de la réaction, on observe une diminution de CO_2 et une augmentation des carbures ainsi que, notamment, de l'hydrogène.

c) Gaz condensables dans le mélange neige carbonique et acétone.

Des essais préliminaires nous ont montré la présence parmi ces gaz, d'une petite quantité d'air résiduaire, retenu, peut-être, par simple dissolution dans le liquide condensé à basse température (-70°). Une certaine quantité d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone y est également présente. On note une proportion élevée d'hydrocarbures non saturés (éthyléniques), accompagnés d'une quantité variable d'hydrocarbures saturés.

Le tableau suivant reproduit les résultats d'analyse de ces gaz condensables :

% Cl_3Al Composition	20 % (1)	40 %	60 %	80 % (2)
CO_2	29,7 %	20,5 %	2,6 %	13,5 %
CO	6,6 %	3,7 %	1,0 %	2,5 %
Carbures non saturés.....	21,6 %	66,5 %	92,0 %	75,6 %
Carbures saturés.....	16,0 %	6,3 %	1,4 %	8,4 %
Gaz résiduaire non analysés..			3,0 %	
Air.....	26,0 %	3,0 %		

(1) Les résultats de cet essai s'expliquent par la faible quantité de gaz condensables recueillis.

(2) Les résultats de cet essai ont été recalculés en ne tenant plus compte de l'air. En réalité, ces gaz ont été recueillis en 2 fractions :
Fraction de tête 950 cm^3 . Fraction de queue 1350 cm^3 .

Composition :

CO_2	32,1 %	1,55 %
CO	5,6	0,30
Carbures non saturés	43,0	91,00
Carbures saturés	10,4	7,10
O_2	1,9	
N_2	7,0	

On voit que ce sont l'air, l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone

Les déterminations ont été faites également à l'aide de la burette de Bunte.

La marche de l'analyse a été la suivante :

On dose d'abord le gaz carbonique au moyen de la potasse à 40%, ensuite on dose les carbures éthyléniques au moyen de l'eau de brome. On dose ensuite l'oxygène, s'il y en a, par l'hydrosulfite de soude, puis l'oxyde de carbone au moyen de la solution ammoniacale de chlorure cuivreux. Le résidu gazeux est transféré sur la cuve à mercure en vue de l'analyse par combustion eudiométrique. Ce résidu est formé d'hydrocarbures saturés, tels que le méthane, l'éthane et le propane.

d) Remarques sur l'analyse des gaz.

La technique suivie pour l'analyse des gaz ne nous permet pas de prétendre à une très grande précision. Toutefois, ces analyses d'une précision industrielle ordinaire, donnent une idée suffisante sur le mode de désagrégation des molécules. On voit que les résultats obtenus varient dans d'assez larges limites qui dépendent de multiples facteurs, tels que :

1° La manière dont on chauffe le résidu sec qui, lorsqu'il est chauffé plus fortement, produit plus de gaz.

2° L'intensité du refroidissement dans le réfrigérant à neige carbonique et acétone. Si l'on augmente la quantité de ce mélange réfrigérant, on voit augmenter la proportion d'anhydride carbonique retenu par les gaz condensables.

3° Le mode et la durée de conservation des gaz sur l'eau, même salée. Avec le temps, la proportion d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures diminue considérablement.

Voici un exemple de diminution de la teneur en anhydride carbonique avec le temps que nous avons observé pour l'essai à 60% de chlorure d'aluminium.

et les hydrocarbures saturés qui se dégagent au début. Les hydrocarbures non saturés restent ainsi qu'une fraction d'hydrocarbures saturés, dans laquelle le propane prédomine. L'évaporation de cette fraction de queue se produit entre 10 et 25°.

Temps					Teneur en CO ₂
Après	24	heures de repos	sur l'eau salée		50,4 %
—	36	—	—	—	48,9 %
—	48	—	—	—	48,4 %
—	60	—	—	—	47,5 %
—	72	—	—	—	46,2 %
—	84	—	—	—	44,8 %
—	96	—	—	—	43,8 %

4° La façon dont s'est évaporé le condensat léger à la température ambiante après qu'on l'a retiré du mélange réfrigérant, la température ambiante variant elle-même. Si, pendant la détente, on chauffe le condenseur à serpentin entre les mains, on observe un accroissement du dégagement et une augmentation de la quantité de gaz dégagés. On peut admettre que ce sont des hydrocarbures non saturés lourds qui, pouvant être retenus d'ailleurs par leur solubilité dans le condensat, liquide à la température ordinaire, se dégagent en dernier.

5° Nous avons remarqué qu'en conservant le condensat léger dans le mélange neige carbonique-acétone pendant plusieurs jours, on obtient moins de gaz et plus de liquide. Il faut croire que cette conservation dans un mélange réfrigérant favorise une polymérisation partielle des hydrocarbures non saturés.

6° Une certaine quantité d'hydrocarbures gazeux (butylène principalement) reste dissous dans le distillat liquide. Ce gaz est ensuite presque entièrement perdu pendant les distillations et les fractionnements ultérieurs du distillat primitif.

7° Nous avons noté que l'oxyde de carbone n'est pas complètement absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal. Nous avons dû souvent, par suite, recourir à la formule d'Hempel pour interpréter les résultats de la combustion eudiométrique.

8° Pour certains essais, les résultats primitifs de l'analyse des gaz ont été recalculés en ne tenant plus compte de l'air résiduaire.

9° Nous avons calculé le volume d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone, dégagé pendant le dernier essai à 80 % de chlorure d'aluminium :

Anhydride carbonique....	1428 cm ³
Oxyde de carbone.....	611 —
Total.....	2039 cm ³

Le dégagement total de CO₂ et de CO rapporté à 100 gr. d'acétate de butyle est de 19,310 cm³.

e) Etude des hydrocarbures non saturés.

L'analyse étant effectuée, on fait passer le reste des gaz condensables à travers un barboteur à brome. La plus grande partie (9/10 environ) des gaz est absorbée.

Exemple : Nous avons fait passer 8.000 cm³ de gaz condensable à travers l'appareil et recueilli 900 cm³ après absorption.

La composition de ce gaz résiduaire est la suivante :

CO ₂	29,0 %
CO.....	3,1 %
O ₂	7,0 %
N ₂	34,0 %
Carbures non saturés....	1,3 %
Ethane.....	6,6 %
Propane.....	19,0 %

Nous avons fait passer le reste de ce gaz (765 cm³) à travers un tube rempli de chaux pure, exempte de chlore, sur une longueur de 60 cm. et chauffé au rouge sur une grille. Préalablement le gaz a passé à travers un barboteur à eau distillée, où il s'est débarrassé des dernières traces d'acide chlorhydrique.

Après avoir brûlé tout le gaz, dont la combustion laisse beaucoup de charbon, nous avons dosé le chlore retenu par la chaux (58 gr.).

Nous avons trouvé 0 gr. 0364 de chlorure d'argent ce qui correspond à 5,685 cm³ de chlorure alcoolique gazeux sur 765 cm³ de gaz résiduaire ou sur 8.000 cm³ de gaz primitif.

f) Etude des dérivés bromés du gaz condensable.

Le liquide lourd huileux, de couleur jaunâtre, qui se sépare dans l'absorbeur, a été lavé à la soude à 10 %, pour enlever les traces de brome, et à l'eau distillée, pour enlever la soude. Ce liquide a été séché ensuite sur le sulfate de magnésium, filtré et pesé. Nous avons recueilli, de cette manière, 57 gr. de liquide que nous avons chargé dans un ballon à distiller d'Engler de 50 cm³, relié à un petit réfrigérant de Liebig. A la deuxième rectification, ce produit bromé donne cinq fractions. Nous avons dosé le brome dans les trois dernières fractions par la même méthode que pour le dosage du chlore.

Voici les résultats de ce fractionnement et du dosage :

Fractions		Poids	% de brome
1.	Au-dessous de 135°.....	1 gr.	
2.	— 135-150°.....	0,5 gr.	
3.	— 150-161°.....	22 gr.	74,89
4.	— 161-170°.....	10 gr.	74,03
5.	— 170-195°.....	4 gr.	74,88
6.	Résidu.....	18 gr.	

la teneur théorique en brome du dibromure de butylène étant de 74,10 %.

Il reste au-dessus de 195° un résidu poisseux, visqueux, de couleur noire, dégageant fortement de l'acide bromhydrique.

Cette abondance d'hydrocarbures non saturés (éthyléniques) dans les gaz de pyrogénéation est remarquable, l'emploi du chlorure d'aluminium dans les réactions de pyrolyse conduisant le plus souvent à des hydrocarbures saturés.

L'obtention des hydrocarbures non saturés rapproche, dans notre cas, l'action du chlorure d'aluminium de celle du chlorure de zinc, étudiée par Mailhe et, tout récemment, par Underwood et Baril, comme cela a été mentionné au début de notre travail.

6. Etude détaillée des fractions liquides.

a) Fractionnement.

Après avoir effectué les essais précédents, nous avons réuni toutes les fractions obtenues pendant la pyrolyse de l'acétate de butyle et nous les avons redistillées encore une fois, avec notre colonne habituelle de 18 étages, que nous avons employée pour les essais fondamentaux de pyrolyse.

En définitive, nous avons recueilli les fractions suivantes :

Au-dessous de 64°.....	1 gr. (perte sensible à la distillation)
64-73°.....	22 gr.
73-76°.....	94 gr.
76-81°.....	180 gr.
81-100°.....	23 gr.
100-110°....	2 gr.
110-120°....	10 gr.
121-126°....	344 gr.
Total.....	676 gr.

D'autre part, nous avons pris un mélange artificiel, composé de 31 gr. de chlorure de butyle et de 71 gr. d'acétate de butyle commerciaux et nous l'avons soumis à une distillation et un fractionnement analogues dans le même appareil de distillation.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

64°.....	Première goutte
64-73°.....	1 gr.
73-76°.....	1 gr.
76-81°.....	11 gr.
81-100°.....	13 gr.
100-110°.....	4 gr.
110-120°.....	11 gr.
120-125°.....	50 gr.
Résidu.....	10 gr.
Pertes.....	1 gr.
Total.....	102 gr.

La dispersion est notable du fait que la quantité de liquide soumise à la distillation est peu importante.

Ce nouveau fractionnement avait pour but d'obtenir les fractions intermédiaires en aussi grande quantité que possible.

Nous avons déterminé, pour chacune de ces fractions, les caractéristiques suivantes : densité, indice de réfraction, réfraction moléculaire, composition élémentaire et indice d'iode.

La fraction au-dessous de 64°, étant trop faible et très volatile, n'a pas été étudiée complètement.

b) Densité.

Les densités ont été prises au picnomètre à 20° et rapportées à l'eau à 4°.

Voici le tableau de densités trouvées pour les différentes fractions :

Fractions	Densité trouvée	Densité des produits commerciaux (Rhône Poulenc)	Densité bibliographique	
			Substance	Densité
64-73°	0,8624	0,8715	Chlorure d'isobutyle	0,8707
73-76°	0,8692		Chlorure de butyle	
76-81°	0,8723		Acétate d'isobutyle	0,8839
81-100°	0,8727		Acétate de butyle	
100-110°	(1)	0,8720		
110-120°	0,8782			
121-126°	0,8745			

c) Indice de réfraction.

Nous avons fait nos mesures à 20° dans l'appareil de Ferry.

(1) Cette fraction étant très petite, son étude n'a pas été complète.

Voici le tableau qui rassemble les indices des différentes fractions.

Fraction	Indice trouvé 20°/D	Indice de produits commerciaux (Rhône Poulenc)	Indice bibliographique	
			Substance	Indice
64-73°	1,3976	20°/D : 1,3979	Chlorure d'isobutyle	17°,8/D : 1,3970
73-76°	1,3982		Chlorure de butyle	
76-81°	1,4004	20°/D : 1,4020	Acétate d'isobutyle	20°/D : 1,4015
81-100°	1,4000			
100-110°	1,3982	20°/D : 1,3944		20°/D : 1,3917
110-120°	1,3955			
121-126°	1,3944			

On voit que l'indice de réfraction de la fraction 64-73° correspond bien à l'indice de chlorure d'isobutyle pur indiquée dans la bibliographie, tandis qu'il y a un écart sensible pour l'indice correspondant à la fraction 76-81° ou au chlorure de butyle normal.

Nous avons mélangé 40 gr. de chlorure de butyle normal commercial avec 44 gr. de chlorure d'isobutyle, également commercial. Nous avons fractionné le mélange à l'aide du même appareil qui nous a servi pour le fractionnement des produits obtenus par pyrolyse de l'acétate de butyle.

La première goutte tombe à 61° et la température monte rapidement à 72°. On sépare les fractions suivantes : (1)

1. Au-dessous de 73°..... 32 gr. avec indice de réfraction = 1,3991
2. 73-76°,5..... 47 gr. — — — = 1,4002
3. Résidu..... 3 gr.
4. Pertes..... 2 gr.

—————
Total.....: 84 gr.

Cet essai montre que notre colonne de reflux n'est pas suffisante pour séparer quantitativement le chlorure d'isobutyle du chlorure de butyle normal et que la présence du premier dans le

—————
(1) La pression étant de 750 m/m.

dernier diminue son indice de réfraction. Nous n'avons pas cherché d'autres explications à ce sujet.

d) Réfraction moléculaire.

Nous avons calculé la réfraction moléculaire pour les fractions suivantes :

Fractions	R. M. trouvée	R. M. calculée
64-73°	25,87	25,46 pour C_4H_9Cl
73-76°	25,70	— —
76-81°	25,73	— —
121-126°	31,79	32,19 pour $CH_3CO_2C_4H_9$

Les autres fractions sont constituées par des mélanges.

La troisième colonne réunit les réfractions moléculaires calculées pour le chlorure de butyle et l'acétate de butyle purs à base de réfractions atomiques correspondantes.

e) Composition élémentaire.

Nous avons fait le dosage du chlore au moyen de la méthode habituelle à la chaux et nous avons déterminé le carbone et l'hydrogène par combustion en tube fermé de deux mètres de longueur, en raison de la grande volatilité des substances étudiées.

Le tableau suivant rassemble les compositions élémentaires des différentes fractions :

Fraction	% de carbone	% d'hydrogène	% de chlore
64-73°	48,77	9,58	36,02
73-76°	50,74	9,97	36,11
76-81°	51,46	9,92	36,70
81-100°	53,65	9,51	32,60
100-110°	54,89	10,02	18,04
110-120°	63,07	10,60	3,17
121-126°			0,81

f) Remarque sur l'analyse élémentaire.

On voit que les trois premières fractions ont des teneurs en chlore très voisines. Cette proportion a baissé légèrement pour la fraction 76-81° correspondant au chlorure de butyle normal, par rapport aux résultats du dosage précédent (page 83).

Nous attribuons ce fait au pouvoir de séparation insuffisant de notre colonne de reflux d'une part, et à la présence de petites quantités de produits accessoires résultant de la pyrolyse, d'autre part.

Les résultats de la combustion s'accordent assez bien avec les proportions théoriques pour la fraction 76-81° correspondant au chlorure de butyle normal dont les teneurs théoriques en carbone et hydrogène sont de 51,89% et de 9,81% respectivement.

Malgré les précautions minutieuses que nous avons prises, nous n'avons pu obtenir des résultats aussi satisfaisants pour les fractions inférieures dont la vitesse d'évaporation est très grande.

Il est difficile d'éviter les pertes pendant le chargement du tube de combustion (1).

Quant aux fractions supérieures, il n'est pas interdit de les envisager comme des mélanges de chlorure de butyle et d'acétate de butyle. Nous avons calculé en conséquence la proportion de chlorure de butyle contenu dans ces fractions en nous basant sur la teneur en chlore et, par suite, nous avons pu en déduire par le calcul les teneurs correspondantes en carbone et hydrogène. Voici le tableau comparatif des résultats obtenus et calculés :

Fraction	% de carbone		% d'hydrogène	
	trouvé	calculé	trouvé	calculé
82-100°	53,65	53,40	9,51	9,90
100-110°	54,89	57,25	10,02	10,13
110-120°	63,07	61,18	10,60	10,37
Acétate de butyle		62,02		10,42
Chlorure de butyle		51,89		9,81

(1) D'autre part la réaction au chlorhydrate d'hydroxylamine révèle dans les fractions inférieures (<76°) la présence de traces de substances cétoniques dont la proportion n'est peut-être d'ailleurs aussi faible qu'en raison des opérations de lavage et de redistillation.

Ici encore, il est légitime de supposer la présence de petites quantités de produits secondaires de pyrolyse.

En particulier, toutes les fractions décolorent la solution très étendue de permanganate de potassium, les fractions inférieures davantage que les fractions supérieures. Malheureusement, on ne peut pas se fier à cette réaction, le chlorure de butyle commercial décolorant également le permanganate.

Si l'on remplace la solution de permanganate par l'eau de brome, il se produit un phénomène d'extraction du brome, le brome étant plus soluble dans ces produits organiques que dans l'eau.

Cependant la présence de très petites quantités de produits non saturés résultant de la polymérisation des gaz non saturés en présence de chlorure d'aluminium, reste possible (voir Kerez L.A. 231, 306, 1885 et chapitre bibliographie page 25).

g) Indice d'iode.

Pour éclaircir cette question, nous avons déterminé l'indice d'iode des fractions recueillies. Nous avons employé la méthode de K. W. Rosenmund et W. Kuhnlienn telle qu'elle est décrite dans « Huiles et Graisses » de Dr. D. Holde, p. 684, Paris 1929.

Un essai de contrôle avec de l'acide oléique pur (U. S.) (Rhône Poulenc) nous a donné les résultats suivants :

Indice d'iode trouvé : 88,32.

— calculé : 89,97.

Les résultats de ces déterminations sont rassemblés dans le tableau général ci-dessous :

h) Tableau général des propriétés physiques et chimiques des fractions recueillies.

Fraction	Poids gr.	Densité	Ind. de réfract.	% de chlore	% de carbone	% d'hy- drogène	Indice d'iode
<64°	1						43,0
64-73°	22	0,8624	1,3976	36,02	48,77	9,58	2,5
73-76°	94	0,8692	1,3982	36,11	50,74	9,97	1,1
76-81°	180	0,8723	1,4004	36,70	51,46	9,92	1,0
81-100°	23	0,8727	1,4000	32,60	53,65	9,51	3,3
100-110°	2		1,3982	18,04	54,89	10,02	2,8
110-120°	10	0,8782	1,3955	3,17	63,07	10,60	1,8
121-126°	344	0,8745	1,3944	0,81			

7. Résidu solide de la pyrolyse de l'acétate de butyle.

a) Résidu primitif.

Ce résidu est d'aspect charbonneux, de couleur noir-brillant, très léger et très friable.

Nous avons pris le résidu provenant de l'essai à 60% de chlorure d'aluminium et nous y avons dosé les composants principaux :

- 1) Aluminium, par calcination directe, à l'état de Al_2O_3 .
- 2) Chlore, par précipitation au nitrate d'argent en solution nitrique.
- 3) Résidu charbonneux insoluble dans HCl étendu, à chaud.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Aluminium	23,440%
2) Chlore	15,812%
3) Résidu charbonneux insoluble	12,60%

Ce résidu pulvérulent, abstraction faite du charbon, contient une faible quantité d'une substance légèrement soluble dans les solvants organiques (alcool, acétone, éther) et notamment, dans le chloroforme, ce qui le rapproche des bitumes et asphaltes.

b) Extraction au Soxhlet.

Nous avons prélevé 25 gr. de ce résidu sec et nous l'avons épuisé par l'alcool absolu au Soxhlet pendant 6 heures.

Le résidu noir, de cette opération, séché à 140° dans l'étuve, est de 15 grammes.

Le dosage de ce résidu, analogue au précédent, a donné les résultats suivants :

1) Alumine	59,75%
2) Aluminium	31,69%
3) Chlore	7,29%
4) Résidu charbonneux insoluble	27,15% (1)

(1) Une certaine fraction de ce résidu continue à être soluble dans le chloroforme, en produisant une solution noire.

Cette composition rapproche le résidu en question du produit obtenu par Franckforter et Daniels (Chapitre bibliographie, page 30), auquel ils attribuent la formule :



et la composition correspondante :

1) Aluminium	31,62%
2) Chlore	8,31%

La solution alcoolique est filtrée, après refroidissement, sur un Buchner où elle laisse une petite quantité d'une poudre noire. Le filtrat est évaporé et séché au vide sulfurique pendant 2 jours. Malgré cela, son poids, qui devrait être $25 - 15 = 10$ gr., reste augmenté : 17 gr. au lieu de 10 gr. On le sèche à l'étuve à 180° , après quoi son poids devient 11 gr. C'est une poudre fine, noir-brunâtre, qui a été analysée avant et après le séchage à 180° . Voici les résultats de cette analyse :

	Avant séchage à 180°	Après
1) Alumine	34,35 %	35,70 %
2) Aluminium	18,22 %	18,93 %
3) Chlore	13,41 %	11,82 %
4) Résidu charbonneux insoluble dans HNO_3 dilué à moitié		5,12 %

On constate donc une perte sensible de chlore pendant le séchage à 180° .

c) Traitement à l'éther.

Nous avons encore essayé de traiter les 100 gr. de résidu solide, provenant des essais systématiques, par 150 cm^3 d'éther ordinaire à froid. Nous avons constaté que l'éther a été absorbé par le résidu. Nous n'avons pu récupérer que très peu d'éther tenant en solution une petite quantité (2 gr.) d'une substance brune.

d) Traitement à l'eau.

Le résidu a été aggloméré en une masse solide. Nous l'avons traité par de l'eau distillée, en agitant fortement, dans un flacon de 2 litres. Le mélange hétérogène a été ensuite laissé au repos. Après plusieurs jours de repos, nous avons constaté une séparation en trois couches de cette suspension, qui a formé, d'autre part, une sorte de gelée plus ou moins consistante, surtout la couche inférieure. La couche supérieure était brune, la couche moyenne, jaune-rouge et la couche inférieure, noire.

Nous avons pu recueillir séparément ces couches par addition d'eau à chaud et nous avons obtenu ainsi deux produits solides correspondant aux couches supérieure et inférieure et une solution aqueuse de couleur rouge-acajou, correspondant à la couche moyenne.

Le produit provenant de la couche supérieure, après séchage à l'étuve à 150°, a donné 36 gr. d'une substance noire, ayant l'apparence d'un vernis.

Le deuxième produit solide, après séchage à 120° à l'étuve, a donné 43 gr. d'une poudre noire. On doit compter que les 19 gr. résiduaire ont passé en solution. L'analyse de ces produits a donné les résultats suivants :

	Résidu léger	Résidu lourd
1) Alumine	37,48 %	47,50 %
2) Aluminium	19,88 %	25,19 %
3) Chlore	12,67 %	5,05 %
4) Insoluble dans HNO ₃ dilué à moitié	10,22 %	16,00 %

Quant à la solution aqueuse, elle a été évaporée au bain-marie et séchée dans l'étuve à 110°. Le résidu est de 28 gr. Le résidu primitif, après ces diverses manipulations a augmenté de poids (9%) par suite d'absorption d'éther et d'hydratation (2 + 36 + 43 + 28 = 109 au lieu de 100 gr.).

La substance obtenue finalement a l'aspect d'une gomme de couleur gris-jaunâtre, déliquescente à l'air, très soluble dans l'eau en rouge acajou. Cette solution est légèrement acide au tournesol.

Cette substance est également très soluble dans l'alcool, d'où

elle peut être précipitée par l'éther sous forme d'une poudre blanche colloïdale.

Elle est moins soluble dans l'acétone, qui se colore en jaune-citron tandis que le résidu insoluble blanchit.

Elle est soluble lentement dans l'acide acétique cristallisable avec formation d'un faible résidu gélatineux et insoluble à froid dans l'éther, le benzène et le chloroforme.

L'acide sulfurique concentré produit un faible dégagement de gaz et un précipité blanc gélatineux abondant.

Le chlorure ferrique, ajouté à la solution aqueuse, ne produit qu'une faible coloration rouge.

Par action de la chaleur, la substance sèche dégage des vapeurs qui ont l'odeur de l'acide pyruvique. Enfin, elle contient beaucoup de chlore et d'alumine, ainsi que le montre l'analyse suivante :

1) Alumine	38,440 %
2) Aluminium	20,386 %
3) Chlore	20,750 %

Ces résultats ne nous permettent d'attribuer à ces produits ni une constitution ni, à fortiori, une formule chimique.

8. Influence de la température.

Nos essais au four électrique (phase vapeur) nous permettent d'établir l'influence du facteur température.

Ces essais ont été effectués avec 10 % de chlorure d'aluminium par rapport à l'acétate de butyle.

Voici les résultats moyens obtenus :

Température.	Quantité de gaz (cm ³)	Fraction de tête (avant 105°) (en grammes)
250°	400 cm ³	2 gr.
300	150 (?)	1
350	400	1
400	1100	2
410	1250	4
440	1800	4
480	2800	3
500	4500	2
510	5000	4

Ces résultats se traduisent par la courbe ci-dessous.

On remarque que la quantité du produit liquide transformé varie très peu tandis qu'on observe une forte variation de la quantité de gaz.

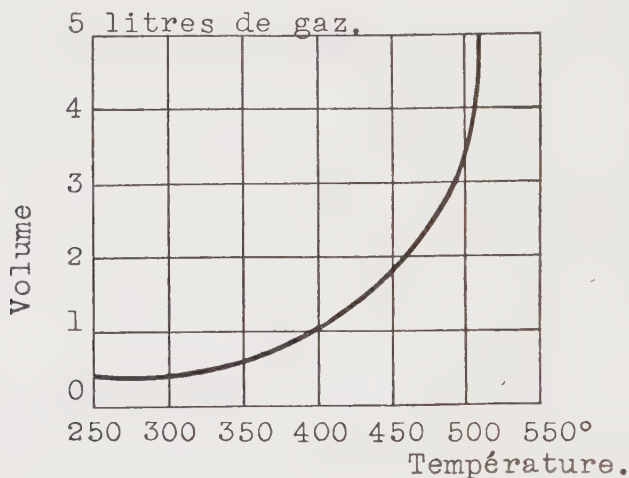


FIG. 9. — Variation du dégagement des gaz, en fonction de la température.

Essais en phase vapeur.

9. Influence de la vitesse du chauffage.

Parmi nos essais, plusieurs ont été effectués à des vitesses de chauffage différentes.

Cependant, les différences de rendement observées pour les diverses fractions sont tellement faibles qu'on ne peut en déduire aucune conclusion sur l'influence de la vitesse du chauffage.

CHAPITRE VI

ETUDE SYSTEMATIQUE DE LA PYROLYSE DU BLANC DE
BALEINE EN PRESENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM.

1. *Constantes physico-chimiques du blanc de baleine.*

Nous avons déjà cité les données bibliographiques concernant le blanc de baleine (page 59). Ses propriétés varient avec son origine.

D'après Lewkowitsch, (1) elles sont les suivantes :

Densité à 15° :	0,960	(Dietrich)
	0,905-0,945	(Kebler)
Point de fusion :	49°	(Allen)
	43-44°	(Rüdorf)
Point de solidification :	48°	(Allen)
	43-44°	(Rüdorf)
Acidité libre :	1,35	(Lewkowitsch)
Indice d'iode :	3,8	(Lewkowitsch)
Indice de saponification :	121-134	

Palmitate de cétyle pur :

Indice de saponification :	116,9	(Lewkowitsch)
Point de fusion :	53°,5	(Heintz)

(1) Lewkowitsch : Huiles, graisses et cires, p. 1408.

Le palmitate de cétyle ou *cétine* est insoluble dans l'alcool à 90% et très peu soluble dans l'alcool à 95%. Il se dissout cependant facilement dans l'alcool bouillant (1 partie dans 40 parties d'alcool). Par refroidissement, la plus grande partie se sépare sous forme cristalline. Nous avons recristallisé ainsi le blanc de baleine commercial dans l'alcool bouillant et nous avons obtenu la *cétine* avec point de fusion de 53°,5, indiqué par Heintz pour le palmitate de cétyle pur.

2. Appareil.

Nous nous sommes servi du même appareil que nous avons employé pour la pyrolyse de l'acétate de butyle et qui est décrit à la page 75.

3. Mode opératoire.

Les essais préliminaires nous ont montré que la proportion du chlorure d'aluminium la plus favorable se trouve entre 35 et 50% par rapport au blanc de baleine. Nous avons adopté le taux de 45%. On charge donc 100 gr. de blanc de baleine recristallisé dans le ballon, on y ajoute 45 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé et on monte l'appareil.

On commence ensuite à chauffer doucement. On observe bientôt la fusion du blanc de baleine suivie d'un fort dégagement de gaz et d'une mousse très abondante. La première goutte tombe à 24°, la distillation se poursuit lentement et le dégagement de gaz diminue rapidement.

La vitesse moyenne de chauffage est de 2° par minute. Au bout de 3 heures, on atteint la température de 330°, la distillation se ralentit et devient très faible. On arrête alors le chauffage, on prélève le distillat obtenu à pression ordinaire et on recommence à chauffer sous un vide de 24 m/m pendant une demi-heure à 195-215°. On recueille ainsi une nouvelle fraction de distillat.

4. Résultats.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Gaz non condensables.....	827 cm ³
Gaz condensables.....	1260 —
Première goutte.....	24°
Condensat à —70°.....	5 gr.
Distillat à pression ordinaire.....	14 —
Distillat à pression réduite.....	17 —
Résidu.....	65 —
Augmentation du poids du laveur.....	29 —
Gaz et pertes (à pression réduite).....	15 —
Total.....	145 gr.

Le distillat obtenu à pression ordinaire contient quelques gouttes d'eau acide. On le neutralise au moyen de bicarbonate de potassium et on le sèche sur le sulfate de sodium desséché.

Le résidu solide a l'aspect poisseux et gras. Nous l'avons traité avec de l'éther et nous en avons extrait une substance huileuse de couleur noir-verdâtre, contenant des traces d'acroléine.

On évapore l'éther et on sèche l'huile obtenue au vide sulfurique (de 18 m/m) pendant 2 heures. Résidu : 30 gr.

Ce résidu, lavé à l'éther, est séché dans l'étuve à 150° pendant 1 heure. Il pèse 40 gr. Il y a donc une augmentation de poids après l'extraction à l'éther.

Après ce traitement, le résidu se transforme en une poudre noire chloroaluminique et charbonneuse.

Quant au liquide condensé, à —70°, dans la neige carbonique et acétone, on le laisse revenir à température ordinaire et on recueille 1260 cm³ de gaz condensable. Il reste 5 gr. d'un liquide léger ayant une odeur d'essence.

5. Analyse des gaz.

Cette analyse a été effectuée par la même méthode qui a été employée pour l'analyse des gaz obtenus par pyrolyse de l'acétate de butyle.

a) Composition des gaz non condensables à -70° .

O ₂	14,4%
N ₂	55,9%
CO ₂	2,2%
CO	6,4%
Carbures non saturés	3,0%
H ₂ + carbures saturés	18,1%
Total	100,0%

b) Composition des gaz condensables à -70° .

Ces gaz ont été analysés au laboratoire de M. le Professeur P. Lebeau à la Faculté de Pharmacie au moyen de la méthode préconisée par MM. Lebeau et Damiens.

Voici les résultats de cette analyse :

O ₂	0,65%
N ₂	2,95%
CO ₂	1,85%
CO	0,30%
Ethylène	1,85%
Carbures non saturés supérieurs ...	3,70%
Ethane	3,20%
Propane	19,80%
Butane	64,85%
Chlorures gazeux	0,35%
Pertes et erreurs de calcul	0,30%
Total (prise d'essai)	99,80%

La présence de chlorures gazeux a été vérifiée par passage du gaz résiduaire sur de la chaux pure, exempte de chlore, chauffée au rouge.

6. Etude des fractions liquides.

a) Condensat léger (5 gr.).

On le redistille dans un ballon d'Engler de 25 cm³ chauffé au bain d'eau et muni d'un petit réfrigérant Liebig. Le distillat est recueilli dans un tube gradué, les gaz sont envoyés dans le condenseur refroidi par le mélange neige carbonique et acétone et les gaz non condensables, ainsi que l'air, sont recueillis sur de l'eau salée. On recueille :

50 cm³ de gaz combustible mélangé d'air et quelques gouttes dans le condenseur.

Première goutte tombe à	27°
3 cm ³ au-dessous de	43°
4 — — —	50°
5 — — —	60°
6 — — —	65°

Il reste 3 gouttes de résidu huileux jaunâtre (1).

Cette fraction, qui possède une odeur d'essence, n'a pas été l'objet d'une étude complète. Elle se volatilise trop rapidement et son résidu n'est pas identique à la substance initiale.

Nous avons déterminé seulement sa teneur en chlore et son indice d'iode qui sont les suivants :

Indice d'iode	7,0
Teneur en chlore	1,328 %
Incolore et limpide.	

b) Distillat obtenu à pression ordinaire.

Il a été redistillé dans les mêmes conditions que la fraction précédente. Le chauffage a été effectué au bain d'eau jusqu'à 85° et ensuite à feu nu d'un bec Bunsen.

(1) Le résidu liquide est ajouté toujours à la fraction supérieure correspondante.

Première goutte	44°	
3 cm ³ au-dessous de	85°	
4 — — —	90°	
5 — — —	95°	
6 — — —	99°	
7 — — —	103°	
8 — — —	108°	
9 — — —	112°	
10 — — —	116°	
11 — — —	124°	
12 — — —	131°	
13 — — —	136°	
14,5 — — —	150°	11 gr.
Résidu huileux jaune		1,5
Pertes		1,5
Total		14 gr.

C'est une substance incolore et limpide. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

Odeur d'essence	
Densité à 23°/4° :	0,7016
Indice de réfraction 20°/D :	1,3955
— — — 15°/D :	1,3978
Indice d'iode	5,2

Composition élémentaire :

Carbone :	82,50 %
Hydrogène :	15,42 %
Chlore :	2,07 %

c) Distillat obtenu à pression réduite.

Ce distillat dichroïque a été redistillé dans le même appareil chauffé à feu nu.

Première goutte à	141°	
3 cm ³ au-dessous de	175°	
4 — — —	185°	
5 — — —	190°	
7 — — —	205°	
9 — — —	220°	
10 — — —	228°	
12 — — —	239°	
13 — — —	245°	
14 — — —	250°	
16 — — —	260°	
18 — — —	278°	
20 — — —	300°	17 gr.
Résidu huileux noir		2 gr.

Le distillat perd son dichroïsme et devient jaune.

Il possède l'odeur du pétrole lampant, analogue à celle du pétrole de Pechelbronn.

Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

Densité à 23°/4°	0,7899
Indice de réfraction 20°/D :	1,4451
Indice d'iode	12,8

Composition élémentaire :

Carbone :	84,86%
Hydrogène :	13,93%
Chlore	0,94%

d) Huile visqueuse extraite par l'éther.

On redistille cette huile ainsi que le résidu de l'opération précédente dans un ballon de Claissen de 50 cm³ sous une pression de 15 m/m. La distillation se poursuit avec une décomposition partielle et dégagement de vapeurs blanches.

Première goutte à	130°	
4 cm ³ au-dessous de	160°	
5 — — —	174°	
6 — — —	180°	
8 — — —	195°	
9 — — —	198°	
11 — — —	207°	
12 — — —	214°	
13 — — —	218°	
14 — — —	226°	
15 — — —	230°	
16 — — —	242°	
20,5 — — —	266°	18 gr.
Résidu brai		13 gr.

On arrête la distillation parce que la température commence à baisser par suite de craquage.

L'huile obtenue est visqueuse, opaque, dichroïque, brun-verte et noircit avec le temps. Elle possède une odeur caractéristique et produit facilement des vapeurs facilement inflammables, en quoi elle rappelle le gasoil.

Ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

Densité à 23°/4° :	0,8598
Indice d'iode :	35,2

Composition élémentaire :

Carbone :	86,84%
Hydrogène :	12,80%
Chlore :	0,03%

e) *Courbes de distillation.*

Ces courbes de distillation des produits obtenus par pyrolyse du blanc de baleine, sont indiquées ci-dessous (Fig. 10) :

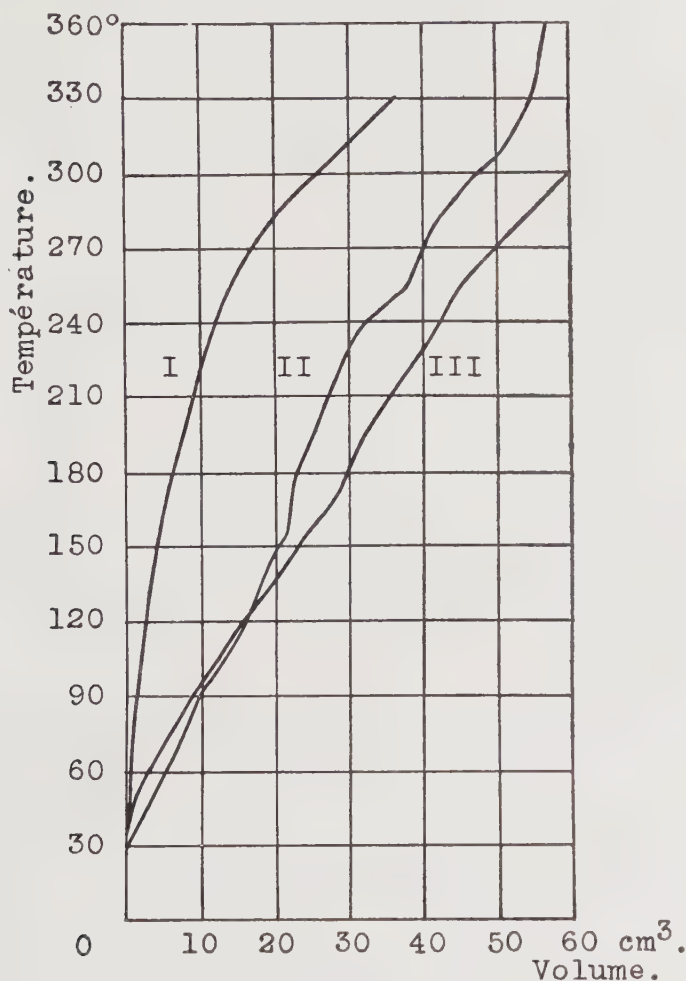


FIG. 10. — *Courbes de distillation des produits obtenus par pyrolyse du blanc de baleine en présence de Cl_3Al .*

1. Avec 30% de Cl_3Al .
2. Avec 45% de Cl_3Al .
3. Avec 30% de Cl_3Al et 10% de poudre d'aluminium.

f) *Tableau général des propriétés physiques et chimiques des fractions recueillies :*

Fraction	Poids gr.	Densité 23°/4°	Ind. de réfract.	% de Cl	% de C	% de H	Indice d'iode
27-65°	5			1,33			7,0
44-150°	11	0,7016	1,3955	2,67	82,50	15,42	5,2
141-300°	17	0,7899	1,4451	0,94	84,86	13,93	12,8
130-266°	18	0,8598		0,03	86,84	12,80	35,2
à 15 m/m							
Brai	13			—			

Ces caractéristiques rapprochent ces fractions des produits correspondants du pétrole naturel.

7. *Résidu solide de la pyrolyse du blanc de baleine.*

Ce résidu, après l'extraction à l'éther, laisse une poudre noire, qui pèse 40 gr. Nous y avons dosé les composants principaux par les méthodes habituelles appliquées déjà à l'analyse du résidu provenant de la pyrolyse de l'acétate de butyle. Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Alumine	39,60%
2) Aluminium	21,00%
3) Chlore	8,99%
4) Résidu charbonneux insoluble ...	26,17%

Il est difficile d'attribuer à ce résidu une formule chimique.

CHAPITRE VII

CONCLUSIONS.

De l'ensemble de nos recherches nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes :

A. — ACÉTATE DE BUTYLE.

I. — La réaction étudiée présente le caractère d'une coupure de la molécule d'éther-sel avec départ du chlorure d'alcyle, le chlorure formé se scindant lui-même partiellement en HCl et carbures éthyléniques. En un mot, il se produit une « chlorolyse » de la molécule d'éther-sel.

II. — Cependant la réaction n'est pas complète. Le dosage du chlore (page 85) montre que le chlorure d'aluminium, Al_2Cl_6 , se décompose lui-même, en perdant son chlore, *grosso modo*, de la manière suivante :

- 3 atomes de chlore à l'état de HCl
- 2 atomes de chlore à l'état de chlorure de butyle
- 1 atome de chlore reste dans le résidu solide.

III. — Il semble que la réaction se produise entre une molécule de Al_2Cl_6 et 3 molécules d'acétate de butyle avec départ de 3 molécules de HCl et 2 molécules de chlorure de butyle.

Autrement dit, le chlorure d'aluminium ne produit son action que sur la fraction d'acétate de butyle qu'il fixe à l'état de combinaison d'addition et il reste sans action sur l'excès de cet éther-sel.

IV. — Le complexe chloroaluminique résiduaire se décompose lui-même sous l'action de la chaleur en produisant un mélange de gaz, dont la composition a été déterminée, et en laissant un résidu solide chloro-aluminique et charbonneux.

Nous ne sommes pas en mesure de traduire cette transformation par des formules et équations chimiques. Nous pensons cependant que des recherches ultérieures qui compléteront les nôtres, pourront donner à ce propos d'utiles éclaircissements.

V. — Nous avons indiqué les compositions des gaz obtenus par différents auteurs (Chapitre bibliographie) par décomposition de l'acide acétique, du chlorure d'acétyle, de l'acétate d'éthyle et des huiles végétales.

La composition des gaz que nous avons recueillis (page 87) se rapproche plutôt de celle enregistrée par Mailhe, dans la décomposition catalytique de l'acide acétique en présence de chlorure de sodium, avec cette différence cependant que notre mélange gazeux est plus riche en anhydride carbonique et plus pauvre en hydrogène.

Cette dernière particularité peut s'expliquer par ce fait que la température de la réaction est assez modérée.

VI. — La quantité de matière transformée durant la réaction est sensiblement proportionnelle à la quantité de Cl_3Al employée et nous avons été amené, par suite, à mettre en œuvre de très fortes proportions de chlorure d'aluminium, allant jusqu'à 80 pour 100 de l'acétate de butyle.

VII. — L'élévation de la température ne modifie pas le rendement en produits liquides de la réaction et entraîne uniquement une augmentation de la quantité des produits gazeux de la décomposition.

VIII. — La vitesse du chauffage n'a qu'une très faible influence.

IX. — Cette réaction crée des conditions particulièrement favorables pour la formation du composé de Gustavson (page 12) puisqu'elle met en présence les matières et les conditions chimiques nécessaires à la formation de ce complexe.

En effet, nous avons toujours observé, vers la fin de la réaction, la formation d'un produit rouge, semblable au complexe de Gus-

tavson, que nous n'avons d'ailleurs pu étudier au point de vue chimique.

Ce composé organométallique ne peut être distillé à la pression ordinaire et se décompose sous l'action de la chaleur. Il est possible qu'une certaine fraction d'hydrocarbures gazeux provienne de la décomposition de ce produit.

X. — Les propriétés physiques des fractions inférieures ($<76^{\circ}$) laissent supposer une transformation partielle, d'ailleurs assez faible, du chlorure de butyle normal en chlorure d'isobutyle.

XI. — Cette décomposition des éthers-sels par la chaleur en présence de chlorure d'aluminium anhydre ne peut être envisagée comme étant une réaction catalytique.

B. — BLANC DE BALEINE.

I. — Cette deuxième réaction présente également une coupure de la molécule d'éther-sel par « chlorolyse », mais les chlorures formés, étant peu volatils, subissent une nouvelle action du chlorure d'aluminium non altéré qui détermine un véritable craquage avec production de gaz et de toutes les fractions que l'on peut retirer du pétrole naturel, avec cette seule différence que les produits formés retiennent une faible proportion de dérivés chlorés et d'hydrocarbures non saturés.

II. — Nous avons également constaté dans ce cas une destruction du chlorure d'aluminium par suite du dégagement de chlore (plus des $4/5$) à l'état d'acide chlorhydrique.

III. — Par contre, la teneur en chlore des produits de pyrolyse du blanc de baleine est faible en comparaison de celle des fractions correspondantes de pyrolyse de l'acétate de butyle.

IV. — Grâce à la longue chaîne moléculaire hydrocarbonée liée au groupement carboxyle du palmitate de cétyle, la proportion de chlorure d'aluminium ajouté peut être diminuée par rapport à celle que nous avons employée pour la pyrolyse de l'acétate de butyle.

Cependant cette proportion de chlorure d'aluminium reste très supérieure à celle qui suffit pour craquer le pétrole.

V. — Nous avons la conviction qu'il est possible d'améliorer le rendement en fractions liquides et d'abaisser la proportion du chlorure d'aluminium employé en modifiant l'appareillage et les conditions expérimentales, mais le temps nous a manqué pour développer davantage notre étude de laboratoire.

TABLE DES MATIERES

	Pages
PREFACE	
INTRODUCTION	7

CHAPITRE PREMIER.

BIBLIOGRAPHIE.

1) Ethers-sels	10
2) Huiles et cires animales et végétales et autres matières organiques	20
3) Dédoublent catalytique des chlorures aliphatiques	25
a) Chlorures alcooliques	25
b) Chlorures d'acides	27
4) Combinaison double de l'oxyde d'éthyle avec le chlorure d'aluminium anhydre	28

CHAPITRE II.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

A. — <i>Action du chlorure d'aluminium sur le pétrole lampant</i>	31
1) Bibliographie	31
2) Essais de contrôle	33
B. — <i>Etude de l'addition du chlorure d'aluminium à l'état dissous et à l'état de combinaison organique complexe</i>	35
I. — <i>Action du chlorure d'aluminium sur l'acétate de butyle normal</i>	35

II. — Chlorure d'aluminium dissous dans :	36
1) Chloroforme	36
2) Nitrobenzène	36
3) Anthracène	37
III. — Complexes organochloroaluminiques	37
1) Oxyde d'éthyle	37
a) Bibliographie et préparation	37
b) Propriétés physiques et chimiques	37
c) Essais d'addition :	38
a) Pétrole lampant	38
1° Ethérochlorure d'aluminium seul	38
2° Ethérochlorure d'aluminium déposé sur pierre ponce	38
6) Acétate de butyle	39
γ) Blanc de baleine	39
1° Ethérochlorure seul	39
Essai à 10% de Cl_3Al	40
Essai à 25% de Cl_3Al	40
2° Ethérochlorure fixé sur pierre ponce	41
Essai à 10% de Cl_3Al	41
2) Oxyde de phényle	43
a) Préparation et propriétés	43
b) Essai d'addition au pétrole lampant	44
IV. — Conclusion	44

CHAPITRE III

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE LA PYROLYSE DE L'ACÉTATE DE BUTYLE NORMAL EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM.

A. — <i>Essais en phase vapeur</i>	45
1) Appareillage	45
2) Mode opératoire	46
3) Résultats obtenus	47
4) Influence de la température et de la proportion de chlorure d'aluminium	48
B. — <i>Essais en phase liquide à pression normale</i>	48
1) Appareillage	48
2) Mode opératoire	49
3) Résultats obtenus	49
a) Essai à 50% de Cl_3Al	49
b) Essai à 114% de Cl_3Al	49
c) Essai à 57% de Cl_3Al	50
d) Résidu solide	50
e) Gaz	50

4) Conclusions	51
C. — <i>Essais sous pression réduite</i>	51
D. — <i>Etude des liquides obtenus</i>	51
1) Fractionnement	51
2) Teneur en chlore des fractions obtenues	54
E. — <i>Essais en présence de poudre d'aluminium</i>	55
1) Essai à 10% de Cl_3Al	55
2) Essai à 60% de Cl_3Al	56
F. — <i>Action de Cl_3Fe sur l'acétate de butyle</i>	57
G. — <i>Action de Cl_2Zn sur l'acétate de butyle</i>	57

CHAPITRE IV

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE LA PYROLYSE DU BLANC DE BALEINE.

<i>Bibliographie</i>	59
A. <i>Pyrolyse du blanc de baleine en présence de Cl_3Al</i>	60
1) Essais qualitatifs de pyrolyse	60
a) Essai à 10% de Cl_3Al	60
b) Essai de contrôle	61
c) Essai à 25% de Cl_3Al	61
d) Essai à 33% de Cl_3Al	62
e) Essai à 54% de Cl_3Al	63
f) Conclusions	64
g) Résidu solide	64
2) Essai de pyrolyse du blanc de baleine en présence de Cl_3Al à température constante	64
3) Influence de l'addition successive de Cl_3Al sur la pyrolyse du blanc de baleine	65
4) Action du Cl_3Al sur le mélange de pétrole lampant et de blanc de baleine	66
5) Teneur en chlore des produits liquides	66
a) Essai à pression ordinaire	67
b) Essai à pression réduite	68
B. — <i>Pyrolyse du blanc de baleine en présence de poudre d'aluminium</i>	69
1) Essais en présence de Cl_3Al et de poudre d'aluminium ...	69
2) Action de la poudre d'aluminium seule sur la pyrolyse du blanc de baleine	70
3) Comparaison des résultats	70
C. — <i>Pyrolyse du blanc de baleine en présence de Cl_2Zn</i>	72

CHAPITRE V.

ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DE LA PYROLYSE DE L'ACÉTATE DE BUTYLE.

<i>Conclusions déduites des essais préliminaires</i>	74
1) Constantes physiques de l'acétate de butyle n.....	75
2) Appareil	75
3) Mode opératoire	77
4 Résultats	79
a) Fractionnement	79
b) Interprétation des résultats	81
c) Teneur en chlore des différentes fractions	81
d) Bilan du chlore d'un essai	85
5) Analyse des Gaz	85
a) Gaz non condensables par le mélange neige carbonique et acétone	85
b) Composition des gaz non condensables	87
c) Gaz condensables dans le mélange neige carbonique et acétone	89
d) Remarques sur l'analyse des gaz	90
e) Etude des hydrocarbures non saturés	92
f) Etude des dérivés bromés du gaz condensable	93
6) Etude détaillée des fractions liquides	94
a) Fractionnement	94
b) Densité	95
c) Indice de réfraction	95
d) Réfraction moléculaire	97
e) Composition élémentaire	97
f) Remarque sur l'analyse élémentaire	98
g) Indice d'iode	99
h) Tableau général des propriétés physiques et chimiques	99
7) Résidu solide de la pyrolyse de l'acétate de butyle	100
a) Résidu primitif	100
b) Extraction Soxhlet	100
c) Traitement à l'éther	101
d) Traitement à l'eau	102
8) Influence de la température	103
9) Influence de la vitesse du chauffage	104

CHAPITRE VI

ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DE LA PYROLYSE DE BLANC DE BALEINE EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM.

1) Constantes physico-chimiques du blanc de baleine	105
---	-----

2) Appareil	106
3) Mode opératoire	106
4) Résultats	107
5) Analyse des gaz	107
a) Composition des gaz non condensables	108
b) Composition des gaz condensables	108
6) Etude des fractions liquides	109
a) Condensat léger	109
b) Distillat obtenu à pression ordinaire	109
c) Distillat obtenu à pression réduite	110
d) Huile visqueuse, extraite par l'éther	111
e) Courbes de distillation	113
f) Tableau général des propriétés physiques et chimiques des fractions recueillies	114
7) Résidu solide de la pyrolyse du blanc de baleine	114

CHAPITRE VII

CONCLUSIONS.

A. — <i>Acétate de butyle</i>	115
B. — <i>Blanc de baleine</i>	117
TABLE DES MATIERES	119
DEUXIEME THESE	125

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

MÉTHODES D'ANALYSE DES HYDROCARBURES GAZEUX

VU ET APPROUVÉ :

Paris le 2 Juillet 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

